

Dieter Klohoker

DIE KOHLENOXIDKONVERTIERUNG AN
KONTAKTEN DER MISCHKRISTALLREIHE
 Fe_3O_4 -MG Cr_2O_3 IM ZUSAMMENHANG MIT
DEREN HALBLEITEREIGENSCHAFTEN

Frankfurt am Main 1963

Die Kohlenoxidkonvertierung an Kontakten der
Mischkristallreihe Fe_3O_4 - MgCr_2O_4 im Zusammenhang
mit deren Halbleitereigenschaften.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

vorgelegt von

Dieter Klohoker

aus Obertshausen Kreis Offenbach am Main

Frankfurt am Main 1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter (Referent): Prof. Dr. P. Royen
2. Gutachter (Korreferent): Prof. Dr. G. Haase

Tag der mündlichen Prüfung: 22.5.1963

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	Einleitung.....	3
2	Allgemeines.....	5
3	Einzelheiten.....	7
4	Einzelheiten.....	9
5	Einzelheiten.....	11
6	Einzelheiten.....	13
7	Einzelheiten.....	15
8	Einzelheiten.....	17
9	Einzelheiten.....	19
10	Einzelheiten.....	21
11	Einzelheiten.....	23
12	Einzelheiten.....	25
13	Einzelheiten.....	27
14	Einzelheiten.....	29
15	Einzelheiten.....	31
16	Einzelheiten.....	33
17	Einzelheiten.....	35
18	Einzelheiten.....	37
19	Einzelheiten.....	39
20	Einzelheiten.....	41
21	Einzelheiten.....	43
22	Einzelheiten.....	45
23	Einzelheiten.....	47
24	Einzelheiten.....	49
25	Einzelheiten.....	51
26	Einzelheiten.....	53
27	Einzelheiten.....	55
28	Einzelheiten.....	57
29	Einzelheiten.....	59
30	Einzelheiten.....	61
31	Einzelheiten.....	63
32	Einzelheiten.....	65
33	Einzelheiten.....	67
34	Einzelheiten.....	69
35	Einzelheiten.....	71
36	Einzelheiten.....	73
37	Einzelheiten.....	75
38	Einzelheiten.....	77
39	Einzelheiten.....	79
40	Einzelheiten.....	81
41	Einzelheiten.....	83
42	Einzelheiten.....	85
43	Einzelheiten.....	87
44	Einzelheiten.....	89
45	Einzelheiten.....	91
46	Einzelheiten.....	93
47	Einzelheiten.....	95
48	Einzelheiten.....	97
49	Einzelheiten.....	99
50	Einzelheiten.....	101
51	Einzelheiten.....	103
52	Einzelheiten.....	105
53	Einzelheiten.....	107
54	Einzelheiten.....	109
55	Einzelheiten.....	111
56	Einzelheiten.....	113
57	Einzelheiten.....	115
58	Einzelheiten.....	117
59	Einzelheiten.....	119
60	Einzelheiten.....	121
61	Einzelheiten.....	123
62	Einzelheiten.....	125
63	Einzelheiten.....	127
64	Einzelheiten.....	129
65	Einzelheiten.....	131
66	Einzelheiten.....	133
67	Einzelheiten.....	135
68	Einzelheiten.....	137
69	Einzelheiten.....	139
70	Einzelheiten.....	141
71	Einzelheiten.....	143
72	Einzelheiten.....	145
73	Einzelheiten.....	147
74	Einzelheiten.....	149
75	Einzelheiten.....	151
76	Einzelheiten.....	153
77	Einzelheiten.....	155
78	Einzelheiten.....	157
79	Einzelheiten.....	159
80	Einzelheiten.....	161
81	Einzelheiten.....	163
82	Einzelheiten.....	165
83	Einzelheiten.....	167
84	Einzelheiten.....	169
85	Einzelheiten.....	171
86	Einzelheiten.....	173
87	Einzelheiten.....	175
88	Einzelheiten.....	177
89	Einzelheiten.....	179
90	Einzelheiten.....	181
91	Einzelheiten.....	183
92	Einzelheiten.....	185
93	Einzelheiten.....	187
94	Einzelheiten.....	189
95	Einzelheiten.....	191
96	Einzelheiten.....	193
97	Einzelheiten.....	195
98	Einzelheiten.....	197
99	Einzelheiten.....	199
100	Einzelheiten.....	201

Meinen Eltern

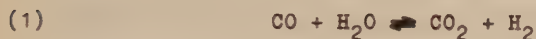
Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung.....	7
II. Literaturzusammenstellung über Struktur der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$	9
1) Spinellstrukturen.....	9
2) Strukturen der Mischkristalle.....	10
III. Elektrische Eigenschaften der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$	12
1) Ergebnisse von Verwey und Mitarbeiter.....	12
2) Meßergebnisse über elektrische Eigenschaften der Mischkristalle.....	14
a) Herstellung der Katalysatoren.....	15
b) Bestimmung der Leitfähigkeiten.....	16
c) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Stromlei- tung.....	21
3) Oberflächeneffekte bei der Sauerstoffchemisorp- tion.....	27
IV. Kinetik der CO-Konvertierung.....	31
1) Literaturzusammenstellung.....	31
2) Diskussion der verwendeten Geschwindigkeitsglei- chung für die CO-Konvertierung.....	32
3) Die CO-Konvertierung bei der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$	37
a) Herstellung der Katalysatoren.....	37

	Seite
b) Beschreibung der Apparatur.....	37
c) Analysenmethoden.....	40
d) Voruntersuchungen.....	41
e) Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.....	43
4) Anwendung der Arrheniusgleichung.....	48
a) Aktivierungsenergie.....	48
b) Aktivierungsenergie und Zusammensetzung der Kontakte.....	49
c) Häufigkeitsfaktor und Zusammensetzung der Kontakte.....	49
5) Der Kompensationseffekt.....	52
Diskussion der Ergebnisse aus der Konvertierung.	53
V. Zusammenfassung.....	57
Literaturverzeichnis.....	59

I) Einleitung.

Infolge der großen Bedeutung in der Industrie hat die Kohlenoxidkonvertierung



in den letzten Jahrzehnten großes Interesse gefunden. Gleichgewichtskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit, Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion, sowie Untersuchungen an verschiedenen Kontakten und Kontaktgemischen wurden in einer großen Anzahl von Arbeiten¹⁻⁴⁾ behandelt. Die gleiche Umsetzung als unerwünschte Nebenreaktion der Fischer-Tropsch-Synthese wurde von H. Kölbel^{4a)} an den metallischen Katalysatoren des Kobalts und Eisens untersucht. Trotz des großen Zahlenmaterials ist man heute jedoch noch nicht in der Lage, umfassende Aussagen über die einzelnen Schritte der Reaktion zu machen.

In der Praxis hat sich ein Katalysator auf der Basis Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - MgO als besonders leistungsfähig erwiesen, und da aus Arbeiten von N.V. Kulkova⁵⁾, H. Ochida⁶⁾, R. Yoshimura⁷⁾ und von G. Rienäcker⁸⁾ hervorgeht, daß FeO und Fe_2O_3 unter den Katalysebedingungen in Fe_3O_4 übergehen, lag es auf der Hand, die Kohlenoxidkonvertierung an der strukturell gut untersuchten Mischkristallreihe Fe_3O_4 - MgCr_2O_4 vorzunehmen.

In Arbeiten am hiesigen Institut von P. Royen und F. Ehrhard⁹⁾ war an alkalisierte Aktivkohle ein Formiatmechanismus für die Kohlenoxidkonvertierung nachgewiesen worden, der jedoch,

an den vorliegenden nicht alkalisierten Kontakten ausgeschlossen werden kann¹⁰⁾. Ergebnisse der gleichen Arbeit über die Reaktion des chemisorbierten Sauerstoffs auf der Oberfläche des Kontakts mit dem Kohlenoxid der Gasphase, sowie Leitfähigkeitsuntersuchungen über Einflüsse des chemisorbierten Sauerstoffs auf den elektrischen Widerstand der Kontakte¹¹⁾ zeigten, daß Zusammenhänge zwischen ihrer katalytischen Aktivität und ihrer Halbleiternatur bestehen dürften.

Es war daher von Interesse, im Zusammenhang mit den strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Spinellmischkristallreihe Magnetit-Magnesiumchromit die Kohlenoxidkonvertierung an diesen Kontakten zu untersuchen. Mit Hilfe einer gültigen Geschwindigkeitsgleichung sollten über die Beziehung von Arrhenius Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren als Parameter der Aktivitäten bestimmt und vergleichend innerhalb der Mischkristallreihe betrachtet werden.

II) Literaturszusammenstellung über Struktur der

Mischkristallreihe Fe_3O_4 - MgCr_2O_4 .

1) Spinellstrukturen.

Die beiden reinen Substanzen der Mischkristallreihe, der Magnetit und das Magnesiumchromit, kristallisieren mit Spinellstruktur. Sie gehören jedoch zwei verschiedenen Spinelltypen an. Diese beiden Arten, den normalen und den inversen Spinell, haben erstmals T.F.W. Barth und E. Posnjak¹³⁾ in einer röntgenographischen Arbeit nachgewiesen. Die Elementarzelle des Spinellgitters besteht aus 32 Sauerstoffionen, deren Anordnung so getroffen ist, daß sie auf den Ecken ineinandergebauter Oktaeder und Tetraeder sitzen. In den Hohlräumen der 64 Tetraeder und 32 Oktaeder sitzen die Kationen. Durch die Verteilung der chemisch verschiedenartigen und verschieden geladenen Kationen auf die verfügbaren Plätze werden normale und inverse Spinelle unterschieden. Wie aus einer Arbeit von W. Rüdorf und B. Reuter¹⁴⁾ hervorgeht, gehört das Magnesiumchromit zu den normalen Spinellen: In der Elementarzelle sitzen 8 Mg^{2+} -Ionen, die gegenüber dem Cr^{3+} -Ion klein sind, auf den relativ kleinen Tetraederplätzen; die größeren Cr^{3+} -Ionen, es sind insgesamt 16, befinden sich in Oktaederhohlräumen. Der Magnetit dagegen gehört zu den inversen Spinellen, bei denen die zweiwertigen Kationen in Oktaederlücken zu finden sind. E.J. Verwey und P. de Boer¹⁵⁾ zeigten, daß die Tetraederplätze nur zur Hälfte von Fe^{3+} -Ionen besetzt sind, während der Rest an Kationen (Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen) in gleicher Anzahl,

in Oktaedern untergebracht ist. In einer für Spinelle praktischen Schreibweise, die Kationen auf Oktaederplätzen durch eine eckige Klammer zu charakterisieren, kommt dem Magnesiumchromit die Formel $Mg^{2+} [Cr_2^{3+}] O_4$ und dem Magnetit $Fe^{3+} [Fe^{2+} Fe^{3+}] O_4$ zu.

2) Strukturen der Mischkristalle.

Von E.J. Verwey, P.W. Haayman und F.C. Romeijn¹⁶⁾ wurden die Untersuchungen der Mischkristallreihe Magnetit - Magnesiumchromit durchgeführt und die Anordnung der Kationen durch Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmung der Aktivierungsenergie der Stromleitung aufgeklärt. Zum besseren Verständnis dieser Ergebnisse soll auf den speziellen Stromleitungsmechanismus hingewiesen werden, wie er im Magnetit vorliegt:

C. Wagner¹⁷⁾ brachte als erster die elektrischen Eigenschaften mit der Struktur der Spinelle in Zusammenhang, wobei er sich zunächst vorzugsweise mit Co_3O_4 beschäftigte. Eine eindeutige Beschreibung der Kationenanordnung im Spinellgitter des Magnetits brachten dann E.J. Verwey und J.H. de Boer¹⁵⁾. Nach diesen Autoren ist das enorm hohe Leitvermögen des Magnetits darauf zurückzuführen, daß energetisch gleichwertige Gitterplätze, zu gleichen Teilen mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen besetzt sind, die einen Stromtransport nach der Gleichung



mit sehr geringen Energieaufwand ermöglichen.

Wie E.J. Verwey, P.W. Haayman und F.C. Romeijn¹⁶⁾ nachweisen

konnten, wird beim Zumischen von Magnesiumchromit und anschließendem Sintern dieser Stromleitungsmechanismus mehr und mehr unterbunden, bis er schließlich, bei mehr als 50% Magnesiumchromit, völlig ausgeschaltet ist. Daraus muß geschlossen werden, daß der Einbau der Mg^{2+} - und der Cr^{3+} -Ionen im Magnetitgitter auf Oktaederplätzen erfolgt, während mit steigendem Zusatz Fe^{3+} -Ionen verdrängt werden. In der oben beschriebenen Spinellschreibweise lautet demzufolge bei einer Zusammensetzung von 75% Fe_3O_4 + 25% $MgCr_2O_4$ die Formel des Mischkristalls: $Fe^{3+} [Fe_{0,75}^{2+} Fe_{0,50}^{3+} Mg_{0,25}^{2+} Cr_{0,50}^{3+}] O_4$. Das Eisen III-Ion auf Oktaederplätzen verschwindet bei einem Gehalt von $\geq 50\%$ Magnesiumchromit. Ein Mischkristall von 50% Fe_3O_4 + 50% $MgCr_2O_4$ würde gemäß der oben angegebenen Formulierung $Fe^{3+} [Fe_{0,5}^{2+} Mg_{0,5}^{2+} Cr^{3+}] O_4$ geschrieben werden. Diese Messungen wurden im Temperaturbereich um $1000^\circ C$ durchgeführt, in dem die Leitfähigkeit nicht vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird.

Aus Untersuchungen von D.J.M. Bevan, J.P. Shelton und J.S. Anderson¹⁸⁾ geht hervor, daß Magnesiumchromit, wie eine Reihe anderer Chromite, ein Defektelektronenleiter ist.

III) Elektrische Eigenschaften der Mischkristallreihe



1) Ergebnisse von Verwey und Mitarbeitern¹⁶⁾.

In der bereits erwähnten Arbeit haben Verwey und Mitarbeiter die Mischkristallreihe eingehend untersucht. Insbesondere im Bereich des Mischungsverhältnisses 1:1 sind mehrere Proben von wenig geänderter Zusammensetzung verwendet worden. Dabei zeigte sich, daß hier ein sprunghafter Abfall der Leitfähigkeit zu magnesiunchromitreicheren Mischkristallen hin auftritt. Noch Überzeugender zeigten in diesem Bereich die aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit berechneten Aktivierungsenergien der Stromleitung eine grundlegende Änderung im elektrischen Verhalten.

Verwey und Mitarbeiter stellten Preßlinge der Mischkristalle her und ließen sie bei Temperaturen von 1200°C zusammensintern. In einem geeigneten Ofen wurden dann im Gebiet um 1000°C Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, insbesondere aber der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Sie fanden in diesem Temperaturgebiet keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck. Das bedeutet:

- a) Fe_3O_4 ist unter diesen Bedingungen stabil.
- b) Infolge der hohen thermischen Bewegung ist bei 1000°C das Gleichgewicht einer Sauerstoffchemisorption praktisch völlig auf die Seite des desorbierten Sauerstoffs verlagert.

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeiten erfolgt bei Kenntnis der Dimensionen eines Preßlings nach:

(3)

$$\kappa = \frac{1}{q \cdot l}$$

l = Länge des Preßlings [cm]
 q = Querschnitt des Preßlings [cm²]
 R = Widerstand [Ω]
 χ = Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]

Da die Leitung des Stromes in Halbleitern mit einem Energieaufwand zum Anheben des Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband verbunden ist, gilt der Boltzmann'sche e-Satz in der Form:

$$(4) \quad \chi = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

E = Aktivierungsenergie [eV]
 k = Boltzmann - Konstante = $8,61 \cdot 10^{-5}$ [eV/Grad]
 A = Konstante

Die Konstante A ist dem aus der Arrheniusgleichung bekannten Häufigkeitsfaktor analog. Sie ist komplexer Natur und läßt sich am besten aus der für elementare Eigenhalbleiter, wie Si, Ge u.a., exakt gültigen Gleichung verstehen:

$$(5) \quad \chi = e (\mu_n + \mu_p) N_1 N_v \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

μ_n und μ_p = Beweglichkeiten der negativen und positiven Ladungsträger
 N_1 und N_v = statistisches Gewicht des Leitungs- und des Valenzbandes, ausgedrückt durch die Konzentration der Ladungsträger in den Bändern.

Da die Werte der Beweglichkeiten und der statistischen Gewichte sich mit der Temperatur gegenläufig ändern und diese Abhängigkeit nicht allzu groß ist, kann A in erster Näherung als Konstante betrachtet werden. Siehe dazu die Diskussion auf Seite 21. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

liefert für n-Leiter und p-Leiter jeweils die Aktivierungsenergie der Stromleitung.

Die von Verwey und Mitarbeitern bestimmten Aktivierungsenergien sind zum Vergleich mit später aufgeführten Ergebnissen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

% MgCr_2O_4	E [eV]	% MgCr_2O_4	E [eV]
0,9	0,065	49,4	0,211
5,4	0,079	54,6	0,230
8,6	0,087	67,4	0,305
25,5	0,103	80,0	0,334
39,4	0,129	90,0	0,356

Aktivierungsenergie der Stromleitung und der zugehörige MgCr_2O_4 -Gehalt des Magnetits nach Verwey.

2) Meßergebnisse über elektrische Eigenschaften der Mischkristallreihe.

Das Reproduzieren der Ergebnisse von Verwey unter sinnvoll geänderten Bedingungen (bei 300-400°C im Hochvakuum) sollte

- die Identität der Mischkristallreihe mit der Verweys beweisen.
- zeigen, daß die elektrischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit bei 350°C die gleichen sind wie bei 1000°C,
- Aufschluß geben über die Chemisorption von Sauerstoff bei Temperaturen, die wesentlich unterhalb 1000°C liegen. Die eigenen Leitfähigkeitsmessungen wurden zwischen 300° und 400°C jeweils im Hochvakuum (ca. 10^{-5} Torr) und bei Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt.

a) Herstellung der Katalysatoren.

a₁) Magnetit Fe_3O_4 .

A. Herstellung von Eisen(III)-oxid.

660 g Eisen(III)-Nitrat werden in 9 Liter destilliertem Wasser gelöst, und bei Zimmertemperatur unter Umrühren zu 250 cm^3 konzentriertem Ammoniak hinzugefügt (NH_3 , konz. Merck). Der Niederschlag wird bis zur neutralen Reaktion und Nitratfreiheit (Probe mit Lunge's Reagens) gewaschen und abgesaugt. Nach Auftragen des Filterkuchens auf Glasplatten wird dieser in quadratische, flache Scheiben geschnitten und dann 12 Stunden bei 200°C getrocknet und schließlich 30 Stunden bei 350°C im Vakuum ausgeheizt, um Reste von Ammonnitrat zu entfernen.

B. Glühen zu Eisen(II,III)-oxid.

Kleine Portionen Eisen(III)-oxid werden in Degussitschiffchen eine Stunde bei 1200°C im CO_2 -Strom und eine Stunde bei 1300°C im Stickstoffstrom erhitzt. Nach Beendigung des Ausheizens läßt man das Präparat im kälteren Teil des Degussitrohres abkühlen. Diese von Verwey angegebene Herstellungsvorschrift wurde aus Vergleichsgründen gewählt anstelle der Methode von Hilpert und Beyer³⁰⁾.

a₂) Magnetit - Magnesiumchromit - Mischphasen.

Magnetit und Magnesiumchromit werden im entsprechenden Verhältnis sorgfältig gemischt und 4 Stunden bei 1400°C im Argonstrom geglüht. Das Produkt läßt sich im Porzellanmörser leicht zerstoßen. Der Mischkristall 6 wurde wegen seiner großen spezifischen Oberfläche für eine Testreaktion weitere 2 Stunden im N_2 -Strom getempert.

a₃) Magnesiumchromit.

Eine Äquimolekulare Mischung von Magnesiumoxid und Chrom-(III)-oxid (beide p.a. Merck) wird 4 Stunden bei 1400°C im Sauerstoffstrom geglüht.

Von Magnetit und Magnesiumchromit wurde ein Röntgendiagramm angefertigt. Die Gitterabstände der Mischkristalle waren bereits am hiesigen Institut bestimmt worden.

Tabelle 2

Nr.	%Fe ₃ O ₄	%MgCr ₂ O ₄	Temperatur beim Tempern	Gasstrom	spez. Oberfl. (BET)m ² /g
1	100	0	1 Std. 1200°C	CO ₂	0,60
			+1 " 1300°C	N ₂	
2	87,5	12,5	4 " 1400°C	Ar	0,88
3	75	25	4 " 1400°C	Ar	0,43
4	62,5	37,5	4 " 1400°C	Ar	0,94
5	50	50	4 " 1400°C	Ar	1,24
6	37,5	62,5	4 " 1400°C	Ar	0,38
			+2 " 1300°C	N ₂	
6a	37,5	62,5	4 " 1400°C	Ar	3,63
7	25	75	4 " 1400°C	Ar	1,19
8	12,5	87,5	4 " 1400°C	Ar	1,79
9	0	100	4 " 1400°C	O ₂	1,01

Zusammensetzung der Kontakte und Temperbedingungen.

b) Bestimmung der Leitfähigkeiten.

Die Substanzen wurden unter einem Druck von 15 Tonnen/cm² zu Preßlingen geformt, deren oberer und unterer Querschnitt mit einer Silberaufschlammung bestrichen wurde ("Auromal 35" von Fa. Dr. E. Dürrwächter, Doduco-K.G., Pforzheim).

Die Messungen wurden in einem Kolben vorgenommen, der Anschluß zum Hochvakuum hatte und durch einen Ofen geheizt wurde. Die Apparatur ist in Abbildung 1 skizziert.

Die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten wurden

1. im Hochvakuum von 10^{-5} Torr

2. in getrockneter, kohlendioxidfreier Luft bestimmt.

Zu 1: Der Preßling ist im Innern des Kolbens so angeordnet, daß die Silberelektroden leicht angedrückt werden. Die hierzu verwendete Feder befindet sich im äußeren, kälteren Teil damit sie bei den angewendeten Temperaturen nicht ihre Spannkraft verliert. Vor Beginn der Messung wurde bei 450° - 500° C im Hochvakuum 15 Stunden lang ausgeheizt.

Zu 2: Im Anschluß an die Messungen im Hochvakuum wurde Luft durch eine vorgeschaltete Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, durch eine sich anschließende Trockeneisfalle und zur CO_2 -Absorption durch einen Natronkalkturm geleitet und in die Apparatur eingelassen. Nach 5 bis 6 Stunden bei 450° C änderte sich der Widerstand nicht mehr. Die Messungen wurden bei 350° C vorgenommen. Da Stickstoff keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Oxide zeigt, entsprachen die Bedingungen im Falle 2 einer Sauerstoffatmosphäre mit dem Partialdruck von 150 Torr.

Der durchschnittliche Fehler beider Meßreihen wurde experimentell zu 25% bestimmt¹¹⁾. Bei den Messungen verursachten den wesentlichen Teil des Fehlers die unterschiedlichen Abmessungen der Preßlinge, die trotz der bei der Herstellung angewandten Drucke keine hohen Festigkeiten besaßen und leicht zerfielen oder abbröckelten. Die für diese Arbeit

Leitfähigkeitsmeßgefäß

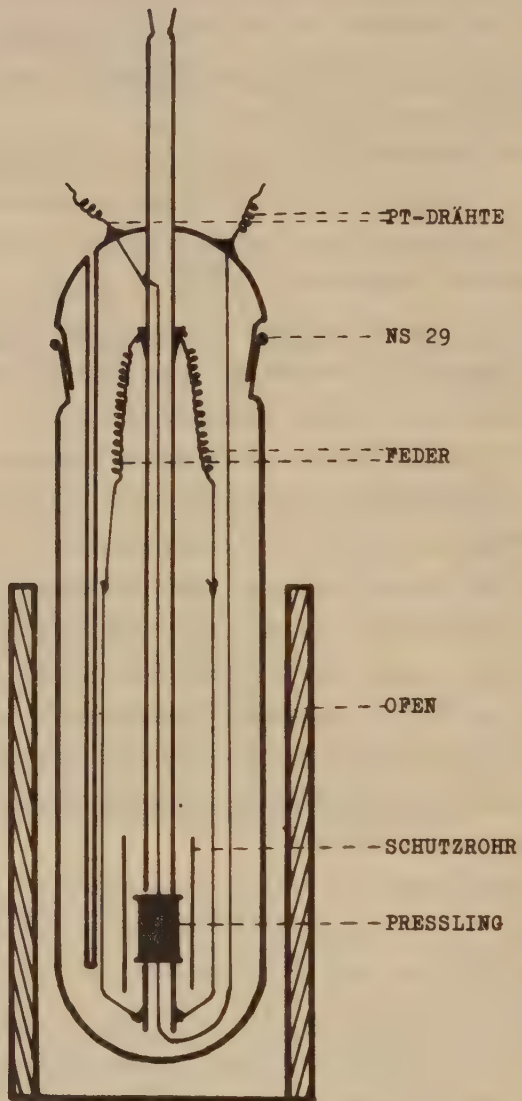


Abb.1

wichtigeren Aktivierungsenergien der Stromleitung unterliegen diesen Unsicherheiten nicht.

Die Tabellen 3 und die Abbildung 2 (s.S.20) zeigen die spezifischen Leitfähigkeiten bei 350°C.

Tabelle 3

Nr.	Widerstand(Ω)	Leitfähigkeit($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	lg
1	0,06	$6,5 \times 10$	+1,82
2	1,24	2,9	+0,46
3	2,70	1,4	+0,15
4	$2,01 \times 10$	$1,9 \times 10^{-1}$	-0,73
5	$9,8 \times 10$	$3,9 \times 10^{-2}$	-1,41
6	$9,7 \times 10^2$	$3,7 \times 10^{-3}$	-2,43
7	$4,9 \times 10^3$	$7,7 \times 10^{-4}$	-3,11
8	$1,55 \times 10^4$	$2,3 \times 10^{-4}$	-3,63
9	$9,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^{-8}$	-7,39

Spezifische Leitfähigkeiten der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ im Hochvakuum von 10^{-5} Torr bei 350°C.

Nr.	Widerstand(Ω)	Leitfähigkeit($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	lg
1	8,4	$4,6 \times 10^{-1}$	-0,33
2	$1,12 \times 10^2$	$3,2 \times 10^{-2}$	-1,49
3	$5,8 \times 10^2$	$6,6 \times 10^{-3}$	-2,18
4	$4,8 \times 10^3$	$7,8 \times 10^{-4}$	-3,11
5	$1,65 \times 10^4$	$2,3 \times 10^{-4}$	-3,63
6	$9,0 \times 10^4$	$3,9 \times 10^{-5}$	-4,41
7	$2,6 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-5}$	-4,85
8	$1,6 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-6}$	-5,64
9	$8,0 \times 10^4$	$4,5 \times 10^{-5}$	-4,35

Spezifische Leitfähigkeiten der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ in getrockneter und CO_2 -freier Luft bei 350°C.

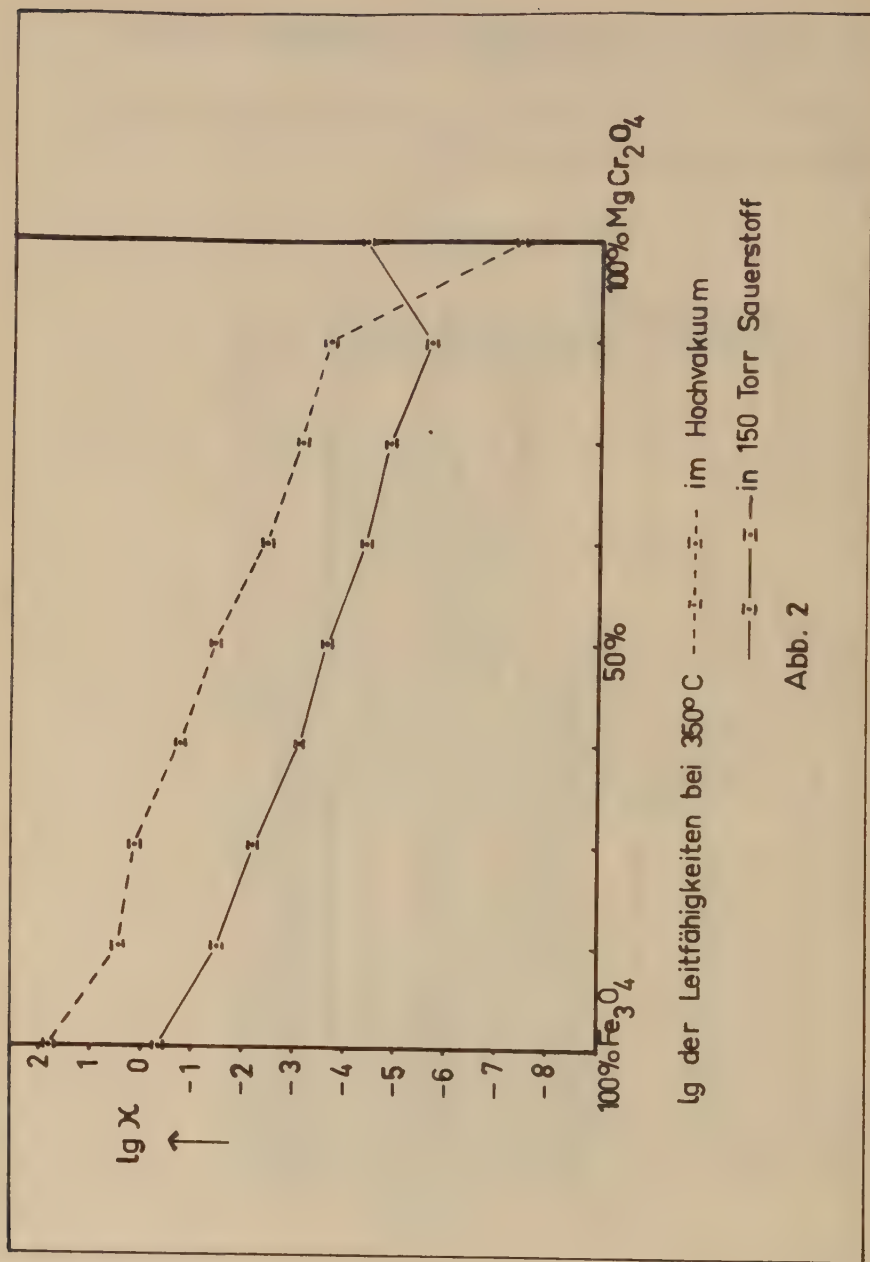


Abb. 2

Die in der Literatur von C. Wagner¹⁷⁾ erwähnte Tatsache, daß bei Magnetit der Widerstand unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist, bezieht sich nur auf Temperaturen um und oberhalb 1000°C. In der gleichen Arbeit wird darauf hingewiesen, daß die spezifische Leitfähigkeit der Probe bei Zimmertemperatur von der Vorgeschichte abhängig ist, wobei insbesondere der Einfluß von Sauerstoff eine Rolle spielt.

Wie aus der graphischen Darstellung (Abb.2) der spezifischen Leitfähigkeiten hervorgeht, fallen diese Werte innerhalb der Reihe mit wachsendem Magnesiumchromitgehalt exponentiell ab. Die Werte der Leitfähigkeit der Proben 1 bis 8, d.h. Magnetit und alle Mischkristalle, werden bei Anwesenheit von Sauerstoff wesentlich verschlechtert. Allein Magnesiumchromit steigert seine Leitfähigkeitseigenschaften durch Sauerstoffchemisorption erheblich. Es verhalten sich also Magnetit und die Mischkristalle wie n-Leiter, das Magnesiumchromit wie ein p-Leiter. Dieses Verhalten war bei dem Chromit bereits bekannt.

(D.J. Bevan, J.P. Shelton u. J.S. Anderson¹⁸⁾).

c) Bestimmung der Aktivierungsenergie der Stromleitung.

Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels ausgeführt wurde, läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeiten eine Aktivierungsenergie der Stromleitung bestimmen. Die Größe ist relativ einfach zu ermitteln, aber mit methodischen Fehlern behaftet, die nur durch einen großen experimentellen Aufwand ausgeschaltet werden können. Die Unsicherheit der hier berechneten Aktivierungsenergien geht darauf zurück, daß die Temperaturabhängigkeit der Konstanten A in

Gleichung (4) bei oxidischen Halbleitern offensichtlich größer ist als bei Ge oder Si. Die diesen Faktor bestimmenden Größen sind die Beweglichkeiten der Ladungsträger, die Konzentrationen der Elektronen im Leitungsband und die der Defektelektronen im Valenzband. Die Verfälschung der Werte wird teilweise dadurch kompensiert, daß die Beweglichkeiten mit wachsender Temperatur abnehmen, das statistische Gewicht der Bänder (Konzentrationen von Elektronen im Leitfähigkeitsband und Defektelektronen im Valenzband) aber zunimmt. Insgesamt gesehen ist die Aktivierungsenergie der Stromleitung eine Größe, die durch Gleichung (4) nur in erster Näherung bestimmt wird und daher nur zum Vergleich innerhalb der Mischkristallreihe herangezogen werden sollte.

Die Ungenauigkeit aus der Bestimmung der Abmessungen des Preßlings gehen in den Wert der Aktivierungsenergie der Stromleitung nicht ein.

Die im Temperaturgebiet um 350°C gemessenen Aktivierungsenergien der Stromleitung sind in folgender Tabelle 4 Seite 23 zusammengestellt (s. Abb. 3). Es sind außerdem die Werte angegeben, die bei einem Sauerstoffpartialdruck von 150 Torr bestimmt wurden (s. Abb. 4). Die Differenz dieser beiden, an einem Mischkristall gemessenen Größen ist unter ΔE aufgeführt.

Für die Aktivierungsenergie der Stromleitung konnten wie bereits gesagt bei 350°C und im Hochvakuum die gleichen Werte erhalten werden, wie sie von Verwey und Mitarbeitern bei 1000°C an gesinterten Preßlingen gemessen wurden. Die bei den beiden Meßreihen auftretende Differenz von durchschnittlich $0,03 \text{ eV}$

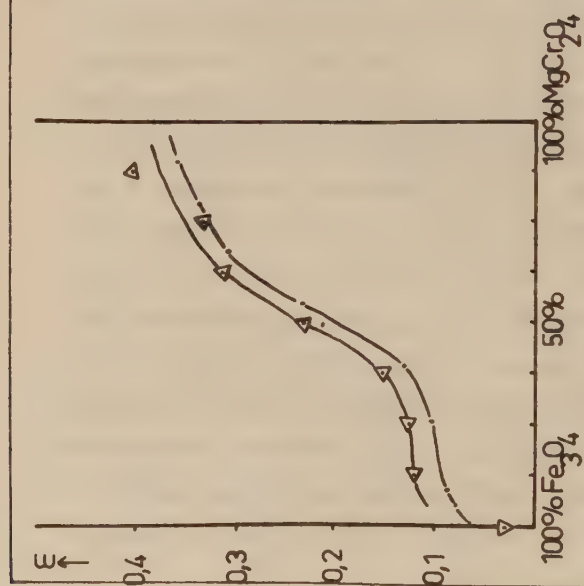
Tabelle 4

Nr.	Hochvakuum E [eV]	150 Torr O_2 E [eV]	Differenz $ \Delta E $ [eV]	spez. Oberfl. [cm ² /g]
1	0,025	0,57	0,54	0,60
2	0,12	0,36	0,24	0,88
3	0,125	0,47	0,34	0,43
4	0,15	0,53	0,38	0,94
5	0,23	0,65	0,42	1,24
6	0,31	0,89	0,58	3,63
6a	0,31	0,52	0,21	0,38
7	0,33	0,71	0,38	1,19
8	0,40	0,88	0,48	1,79
9	0,93	0,57	0,36	1,01

Aktivierungsenergie im Hochvakuum und mit Sauerstoff.

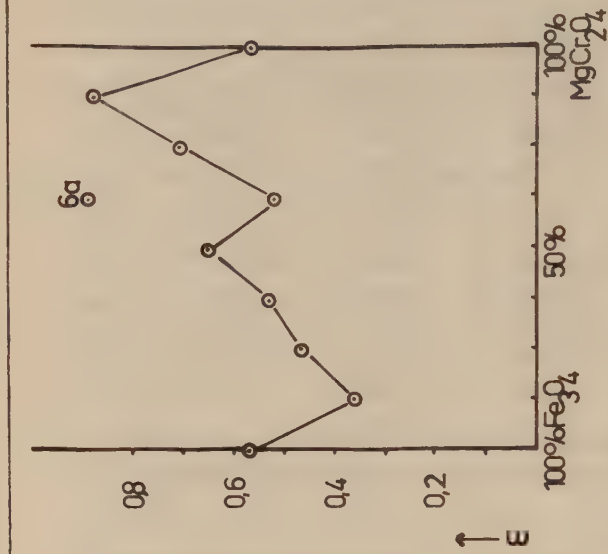
läßt sich durch die bei unseren Preßlingen auftretenden Grenzwiderstände erklären, die in Arbeiten von V.A. Johnson¹⁹⁾ und B. Goodman²⁰⁾ behandelt wurden. Danach setzen die bei Temperaturen von 300° bis maximal 450°C verwendeten ungesinterten Preßlinge an den Grenzflächen der Kristallite dem Stromtransport Hemmungen entgegen, die sich in einer geringen Erhöhung der Aktivierungsenergie ausdrücken.

Das Auftreten neuer Werte bei den Aktivierungsenergien der Stromleitung in einer Sauerstoffatmosphäre läßt sich durch Chemisorptionsprozesse beschreiben. Auf der Oberfläche von Halbleitern erfolgt bei nicht allzu hohen Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff eine Adsorption $O_2^{(g)} \rightleftharpoons O_2^{(s)}$, welche die elektrischen Eigenschaften nicht beeinflußt. Insbesondere bei Oxiden beobachtet man oft noch einen Übergang zu einer Sauerstoffchemisorption, die unter Aufnahme von Elektronen



--- Δ --- nach Verwey
 — Δ — Δ — bei $350^\circ C$ im Hochvakuum

Abb. 3



bei Anwesenheit von 150 Torr O_2

Abb. 4

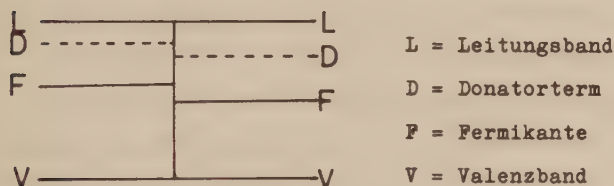
vor sich geht:



Eine Reaktion nach Gleichung $(7)_a$ tritt gegenüber dem nach $(7)_b$ ablaufenden Vorgang wesentlich häufiger auf und wohl kaum noch sollte ein Ablauf nach Gleichung $(7)_c$ in Betracht gezogen werden.

Durch die Chemisorption von Sauerstoff tritt eine Verarmung von Elektronen im Katalysator auf, die sich auf zweierlei Arten äußern kann.

A) Ist der Katalysator ein n-Leiter, so wird die Darstellung im Bändermodell sinnentsprechend so erweitert, daß außer Valenz und Leitungsbandern sogenannte Donatorterme auftreten.

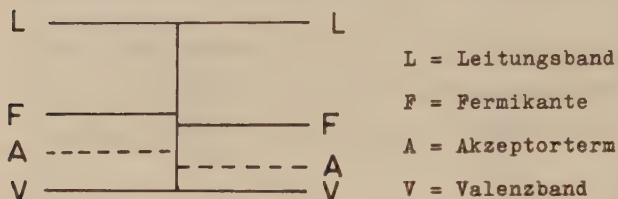


Figur 1: n-Leiter im Bändermodell, links vor und rechts nach der Chemisorption.

Der Sauerstoff nimmt bei der Chemisorption Elektronen aus dem Leitungsband in Anspruch. Auf Grund des Gleichgewichts werden Elektronen aus dem Donatorterm bis zu seiner Erschöpfung nachgeliefert. Unter Aufwendung einer höheren Aktivierungsenergie können dann nur tiefere Donatorterme zur Versorgung des Leitfähigkeitsbandes durch ein neues Gleichgewicht herangezogen werden. Die Leitfähigkeit der Probe sinkt ab, während die

Aktivierungsenergie der Stromleitung wächst.

B) Bei einem p-Leiter erscheint im Bändermodell oberhalb des Valenzbandes ein Akzeptorterm. Durch Sauerstoffchemisorption



Figur 2: p-Leiter im Bändermodell, links vor und rechts nach der Chemisorption.

werden neue A-Terme unterhalb der alten geschaffen. Die Anzahl der Defektelektronen wird dadurch erhöht, die Leitfähigkeit steigt. Die Aktivierungsenergie der Stromleitung -- im Bändermodell dargestellt als Differenz zwischen Akzeptorterm und Valenzband -- ist erniedrigt.

Aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen geht hervor, daß die Katalysatoren 1-8 durch das Modell A, Kontakt 9 durch B zu interpretieren sind. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie der Stromleitung werden diese Ergebnisse bestätigt.

Störung der Stromleitung durch Magnesiumchromit: Im reinen Magnetit erfolgt der Stromtransport über Eisenionen auf energetisch gleichwertigen Gitterplätzen nach Gleichung (2) s.S.10 mit dem geringen Energieaufwand von 0,03 eV/Mol, das entspricht etwa 0,7 kcal/Mol. Der zugehörige Donatorterm liegt dicht unter dem Leitungsband. Beim Zumischen von Magnesiumchromit wird das Fe^{3+} -Ion von Oktaederplätzen verdrängt.

Der Donatorterm im Bändermodell sinkt mehr und mehr, und in dem gleichen Maße verschwindet der spezielle Magnetit-Leitungsmechanismus nach Gleichung (2).

Störung der Stromleitung durch Sauerstoffchemisorption: Ein dem Absinken der Donatorterme bei Magnesiumchromitzusatz analoges Verhalten findet man bei der Sauerstoffchemisorption. Zunächst wird das Elektron des Fe^{2+} -Ion eingefangen, so daß die Stromleitung nicht mehr nach Gleichung (2) erfolgen kann. Bei starker Sauerstoffchemisorption, ähnlich wie bei den magnesiumchromitreichen Mischkristallen, wo der gerade erwähnte Stromleitungsmechanismus ohnehin schon unterbunden ist, gilt die allgemeinere Betrachtung: Hier verarmt ein n-Leiter an Elektronen. Die Donatorterme sinken.

3) Oberflächeneffekte bei der Sauerstoffchemisorption.

Beobachtet man den Einfluß der Sauerstoffatmosphäre, so zeigt sich, daß zwischen der auftretenden Änderung der Aktivierungsenergie der Stromleitung durch Chemisorption von Sauerstoff und der spezifischen Oberfläche der Substanzen ein gewisser symbater Verlauf festzustellen ist. Besser als ein Vergleich der Abb. 5 und 6 zeigt Abb. 7, auf der die Änderung der Aktivierungsenergie gegen die spezifische Oberfläche aufgetragen ist, daß für die energetische Lage des chemisorbierten Sauerstoffes innerhalb der verbotenen Zone die Oberfläche des Katalysators eine gewisse Rolle spielt.

Zwei Möglichkeiten sind hier in Erwägung zu ziehen:

1. Das Ausmaß der Sauerstoffchemisorption und damit die Zahl

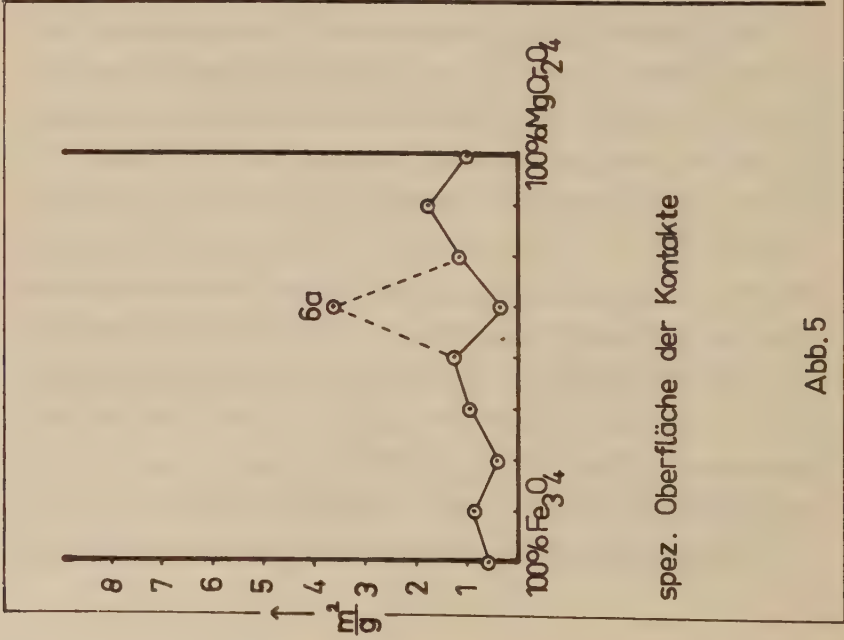


Abb. 5

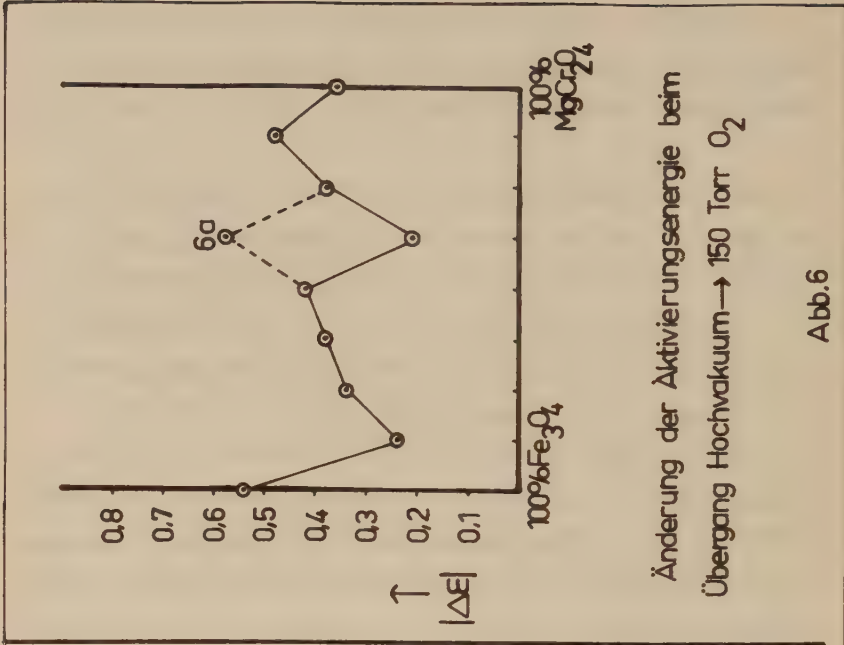
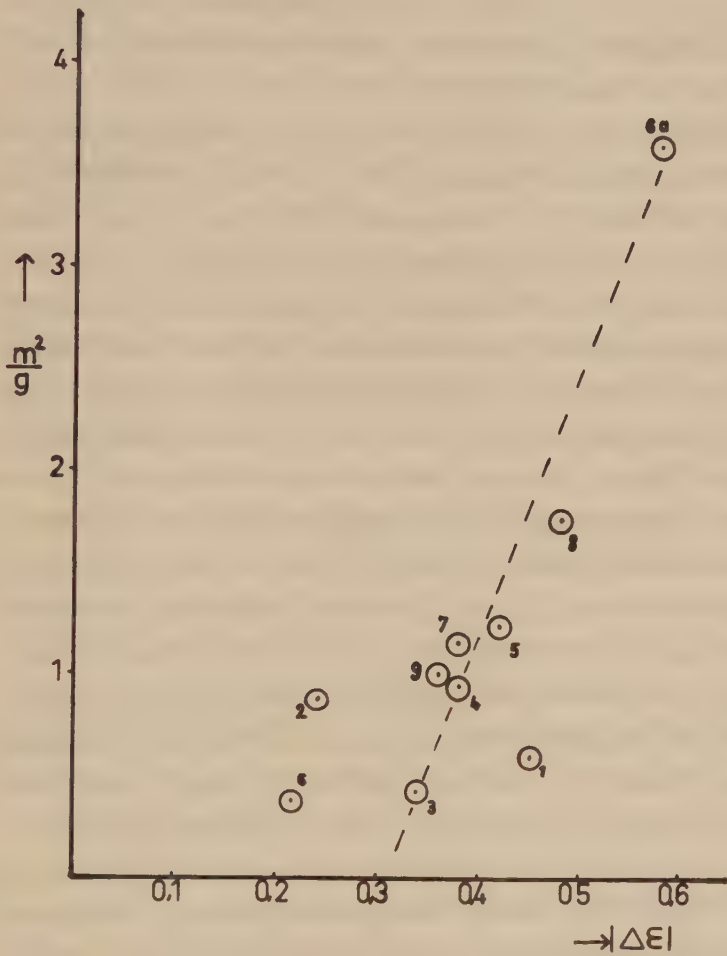


Abb. 6



spez. Oberfläche gegen Änderung der Aktivierungsenergie
der Stromleitung beim Übergang Hochvakuum $\rightarrow$ 150 Torr O_2

Abb. 7

eingefangener Elektronen aus dem Katalysator ist proportional der spezifischen Oberfläche.

2. Bei den ersten drei Kontakten, vorzugsweise aber bei dem reinen Magnetit, ist die Ausbildung einer Eisen-III-oxidschicht zu diskutieren.

Chemisorbierter Sauerstoff konnte an den Oberflächen von Kontakten des chemisch gleichen Materials bereits früher¹⁰⁾ nach einem Verfahren von A. Kutzelnigg³¹⁾ mittels jodometrischer Rücktitration durch $K_4[Fe(CN)_6]$ bewiesen werden. In welchem Umfang eine Eisen-III-oxidphase aufgebaut wird, läßt sich bei geringen Mengen mit röntgenologischen Methoden nicht verfolgen, und so zeigten auch derartige Messungen keine Fe_2O_3 -Reflexe. Das sagt jedoch nur aus, daß diese Verbindung nicht in größeren Mengen auftritt. Ein Verfolgen der Reaktion durch die Gewichtsbestimmung mit einer Waage ist wegen des geringen Gewichtszuwachs unmöglich. Dagegen deutet auf eine Sauerstoffchemisorption hin, daß beim Abpumpen im Hochvakuum die alten Leitfähigkeiten angenähert wieder erreicht werden. Nur beim Magnetit und den magnetitreichsten Mischkristallen, wo die alten Leitfähigkeitsverhältnisse nur zu 75% wieder angenähert werden können, ist eine Fe_2O_3 -Bildung als möglich anzusehen. Zur Stützung des oben beschriebenen Zusammenhangs zwischen der spezifischen Oberfläche und der Änderung der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit wurde der Katalysator der Probe 6a mit einer spezifischen Oberfläche von $3,63 \text{ m}^2/\text{g}$ zwei Stunden bei 1300°C im Stickstoffstrom getempert. Der Erniedrigung der Oberfläche auf $0,38 \text{ m}^2/\text{g}$ entsprach eine Änderung des E -wertes von $0,58 \text{ eV}$ auf $0,21 \text{ eV}$.

IV) Kinetik der CO-Konvertierung.

1) Literaturzusammenstellung.

Systematische Untersuchungen der Kohlenoxidkonvertierung begannen schon zu Anfang dieses Jahrhunderts. Über die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion veröffentlichten O. Hahn¹⁾ 1903, B. Neumann und G. Köhler²⁾ 1928 und E. Maurer und W. Bischof³⁾ 1929. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten beschreiben G. Meyer und F.E.C. Scheffer⁴⁾ 1938.

Auf der Suche nach einem optimalen technischen Katalysator behandelt eine Vielzahl von Arbeiten in der Folge speziell Fe_3O_4 und die Einflüsse von Zusätzen zu diesem schon recht gut arbeitenden Kontakt: R. Yoshimura und Mitarbeiter⁷⁾, H. Ochida, M. Kurita und K. Ogawa⁶⁾.

Um den Einfluß von Zusätzen zu den Kontakten zu ergründen, wurde von H. Heinze und G. Rienäcker⁸⁾ die Kohlenoxidkonvertierung an Kontaktgemischen $\text{Fe}_3\text{O}_4 + x \text{Cr}_2\text{O}_3$ durchgeführt, und die Abhängigkeit vom Cr_2O_3 - Zusatz untersucht. Die Aktivitäten der Katalysatoren, ausgedrückt in Prozenten umgesetzten Kohlenoxids pro Stunde und pro m^2 Oberfläche brachten keine Beziehung zur Zusammensetzung des Katalysatorgemisches.

Neben Arbeiten, die sich mit der Zusammensetzung der Kontakte beschäftigen, wurde in einer Reihe von Untersuchungen an reinem Fe_3O_4 die Kinetik der Kohlenoxidkonvertierung behandelt. Während an alkalisierter Aktivkohle der Formiatmechanismus durch Titration des auf der Oberfläche befindlichen Formiats eindeutig bewiesen werden konnte, ist man sich über den Mechanismus und über das Auftreten aktivierter Zustände, die

sich an der Oberfläche der in der Industrie verwandten Katalysatoren ausbilden, noch im Unklaren. Daher haben sich viele, vor allem japanische und russische Autoren mit Vorschlägen für den Mechanismus der Kohlenoxidkonvertierung befaßt²¹⁾.

Eine für die einzelnen Reaktionsschritte interessante Darstellung wurde von O. Stelling und O.v. Krusenstierna²²⁾ gegeben, während H. Bohlbro²³⁾ eine brauchbare Geschwindigkeitsgleichung für die Hinreaktion liefert.

2) Diskussion der verwendeten Geschwindigkeitsgleichung für die Kohlenoxidkonvertierung.

Von H. Bohlbro²³⁾ wurde 1961 eine Geschwindigkeitsgleichung für die Hinreaktion der Umsetzung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ angegeben:

$$(8) \quad r_f = k \frac{(\text{CO})^{0,90} (\text{H}_2\text{O})^{0,25}}{(\text{CO}_2)^{0,60}}$$

r_f = Geschwindigkeit der Hinreaktion

(Mol konvertiertes CO : Stunde (g Katalysator)

k = temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion

(CO) , (H_2O) , (CO_2) = Partialdruck (atm.) von CO, H_2O , CO_2 .

Diese Gleichung hat einen Gültigkeitsbereich von 330° bis 500°C.

Der Ansatz für diese Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$r_f = k (\text{CO})^l (\text{H}_2\text{O})^m (\text{CO}_2)^n (\text{H}_2)^q$$

Die Exponenten l , m , n und q sind empirisch bestimmt (Näheres s. Bohlbro loc. cit.). Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei Umsätzen unterhalb 3% konvertierten Kohlen-

oxids wird die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung verwandt:

$$(9) \quad x = k \frac{W}{F} (CO)_0^{1-1} \left(1 - \frac{x}{2}\right)^1 \left[(H_2O)_0 - \frac{x}{2}(CO)_0\right]^m \left[(CO_2)_0 + \frac{x}{2}(CO)_0\right]^n$$

x = Grad der Konvertierung

(Mol konvertiertes CO : Mol CO im Aufgabegas)

W = Gewicht des Katalysators in g

F = Gesamtgeschwindigkeit des Aufgabegases

0 = Index für die Eingangskonzentration der Reaktanten

Für Umsätze, die wesentlich höher als 3% konvertiertes CO sind, muß die Rückreaktion $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ ebenfalls rechnerisch erfaßt werden. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann

$$r = r_f - r_b = k (CO)^1 (H_2O)^m (CO_2)^n (H_2)^q (1 - \beta)$$

$$\beta = \frac{(CO_2) (H_2)}{K(CO) (H_2O)}$$

K = Gleichgewichtskonstante

r = Gesamtreaktionsgeschwindigkeit

(Mol konvertiertes CO pro Stunde, pro g Katalysator)

r_b = Geschwindigkeit der Rückreaktion

Die Integration dieser Gleichung wurde von Bohlbro mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine durchgeführt.

Die Bohlbro-Gleichung liefert bei Kenntnis der Zusammensetzung des Aufgabegases sowie des Endgases über die Strömungsgeschwindigkeit eine Geschwindigkeitskonstante, die ihrerseits temperaturabhängig ist. Setzt man diese Konstante in die Arrhenius-

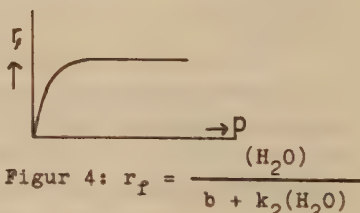
gleichung ein,

$$(10) \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

so läßt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie berechnen. Der theoretische Inhalt dieser Größe geht aus den Untersuchungen von Bohlbro nicht hervor. Dagegen lassen sich die Vorgänge, die den Wert einer solchen "Bruttoaktivierungsenergie" bestimmen, mit Hilfe der Ergebnisse von O. Stelling und O.v. Krusenstierna beschreiben. Diese Autoren haben die Umsatzgeschwindigkeit der Hinreaktion r_f in Abhängigkeit zum Partialdruck jeweils einer Komponente bestimmt, während alle anderen Reaktanten in ihrer Konzentration konstant gehalten wurden. Folgende vier Beziehungen sind dann für die Kohlenoxidkonvertierung wesentlich; ihre graphischen Darstellungen werden mit den zugehörigen Gleichungen aufgeführt (Figuren 3-6):



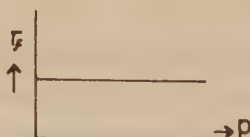
Figur 3: $r_f = k_1(\text{CO})$



Figur 4: $r_f = \frac{(\text{H}_2\text{O})}{b + k_2(\text{H}_2\text{O})}$



Figur 5: $r_f = \frac{1}{c + k_3(\text{CO}_2)}$



Figur 6: $r_f = k_4$

Zu Figur 3: Bei relativ geringen Umsätzen wirkt CO_2 schon stark hemmend und muß daher, sucht man den Zusammenhang zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und dem CO -Partialdruck, rechnerisch berücksichtigt werden. Durch Addition der Werte aus Figur 5 zu den eingezeichneten Punkten ergibt sich die Gerade in Figur 3.

Figur 3: In Bezug auf die Kohlenoxidkonzentration gehorcht die Konvertierung einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist der Zahl der Stöße des Kohlenoxids mit der Oberfläche des Katalysators proportional.

-- Die Arbeiten die sich mit der Kinetik der CO -Konvertierung befassen, stimmen stets in dieser Aussage überein.--

Figur 4: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei kleinen Wasserdampfpartialdrücken der Anzahl Stöße von Wassermolekülen mit der Oberfläche des Kontakts proportional. Bei höheren Drücken erfolgt jedoch schnell eine Sättigung durch Adsorption.

Figur 5: Bei steigenden Kohlendioxidpartialdrücken wird die Reaktion stark gehemmt. CO_2 besetzt die Oberfläche des Kontakts und läßt eine Konvertierung nur in dem Maße zu, wie die Desorptionsgeschwindigkeit erlaubt.

Figur 6: Wasserstoff beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

Setzt man r_f in Beziehung zu den Konzentrationen aller Komponenten, ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion:

$$r_f = k_c \frac{(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}_2) + K_b(\text{H}_2\text{O})} \quad k_c \text{ und } K_b = \text{Konstanten}$$

Diese Gleichung ersetzen Stelling und Krusenstierna durch den angenäherten Potenzausdruck:

$$r_f = k_a (CO) \frac{(H_2O)^n}{(CO_2)} \quad k_a \text{ und } n = \text{Konstanten}$$

Die beiden nach verschiedenen Methoden ermittelten Geschwindigkeitsgleichungen sind also in erster Näherung gleich.

Die Bedeutung der "Bruttoaktivierungsenergie" bei Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten aus der Bohlbrogleichung.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten durch verschiedene Reaktionsschritte beeinflusst wird. Aufschluß darüber liefert hier die Methode von Stelling und Krusenstierna, während demgegenüber das Verfahren von Bohlbro in der Praxis von großem Vorteil ist. Durch Variation der Zahlenwerte der Exponenten wird die Gleichung $r_f = k (CO)^1 (H_2O)^m (CO_2)^n (H_2)^q$ einfach den experimentellen Ergebnissen angepaßt. Die Gleichung ist damit empirischer Natur, liefert nur qualitative Aussagen über den Mechanismus, läßt sich dafür aber, da sie nur eine Konstante enthält, in Rechnungen bequem handhaben. Da nach ihr Werte berechnet werden, die sich daraus ergebenden Aktivierungsenergien wie Größen zu verwenden, die aus Zeitgesetzen erster Ordnung herühren. In dieser Arbeit berechnete "Bruttoaktivierungsenergien" sind komplex und nicht nur durch Adsorptionswärmen verfälscht. Unter Berücksichtigung der Verhältnisse, wie sie die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten liefert, erscheint es daher einigermaßen gerechtfertigt, mit Hilfe der

Bohlbro-Gleichung Geschwindigkeitskonstanten innerhalb des vom Autor angegebenen Temperaturinterwalls von 350° - 500°C zu ermitteln, die sich daraus ergebenden scheinbaren Aktivierungsenergien nur in der Reihe der Mischkristalle vergleichend zu verwenden und gegebenenfalls einen Zusammenhang mit den Aktivierungsenergien der Stromleitung festzustellen.

Zumindest folgende Schritte beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit:

1. Nach einem Adsorptionsvorgang treten die sich auf der Oberfläche befindenden CO-Molekeln in einen aktivierten Zustand über.
 2. Die auf die Oberfläche auftreffenden Wassermolekel haften ebenfalls auf der Randschicht des Kontakts, wobei eine schnelle Sättigung erfolgt, die auf eine starke Adsorption schließen läßt. Dieser Zustand ist schon oberhalb $0,2\text{ atm}$ Wasserdampfpartialdruck erreicht.
 3. Das entstehende CO_2 sollte den Ergebnissen entsprechend stark adsorbiert sein, so daß eine unter Energieaufwand vor sich gehende Desorption zu berücksichtigen ist.
 4. Einfache Verhältnisse trifft man in Bezug auf Wasserstoff an. Da keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen ist, werden auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie durch die Desorption des Wasserstoffs nicht verändert.
- Demzufolge setzt sich die Bruttoaktivierungsenergie aus Energiebeträgen zusammen, die aufgewandt werden zum Übergang des CO und H_2O in den aktivierten Zustand und eine Desorptions-

energie für den Übergang des CO_2 von der Oberfläche in die Gasphase. Adsorptionsenergien, die auftreten, wenn CO und H_2O aus der Gasphase auf den Katalysator kommen, sind von den oben genannten Energiebeträgen, da sie frei werden, abzuziehen.

3) Die Kohlenoxidkonvertierung bei der Mischkristallreihe



a) Herstellung der Katalysatoren.

Die Darstellung der reinen Substanzen und der 7 Mischkristalle wurde auf Seite 15 bereits beschrieben. Ihre Zusammensetzung zeigt Tabelle 2.

b) Beschreibung der Apparatur.

Das Kohlenoxid wird über ein Ventil 1 in einen Druckreinigungsadsorber mit Aktivkohlefüllung 2 eingelassen, wo ein konstanter Druck von etwa 1,5 atm. aufrecht erhalten wird. Über ein Ventil 3 und ein Feinregulieventil 4 ging der konstante Kohlenoxidstrom durch einen Meyer-Ronge-Turm 5 zwecks Reinigung von restlichem Sauerstoff. In einem Trockenturm mit Natronkalk 6 wird das Gas von restlichen Mengen Kohlendioxid befreit und gelangt über einen Gasströmungsmesser 7 in eine Gasuhr 8 und anschließend durch zwei hintereinandergeschaltete Wasserdampfsättiger 9 und 10, in denen das Kohlenoxid soviel Wasser aufnahm, bis ein Gemisch $\text{CO}/\text{H}_2\text{O} = 1:1$ erreicht war. Das mit definierter Beladung versehene Gas gelangt durch Rohre, die zwecks Verhinderung der Wasserkondensation durch Widerstandswicklungen elektrisch beheizt wurden (ca. 180°C), in den Kontaktöfen 11. Im Reaktionsgefäß

Skizze der Konvertierungsapparatur

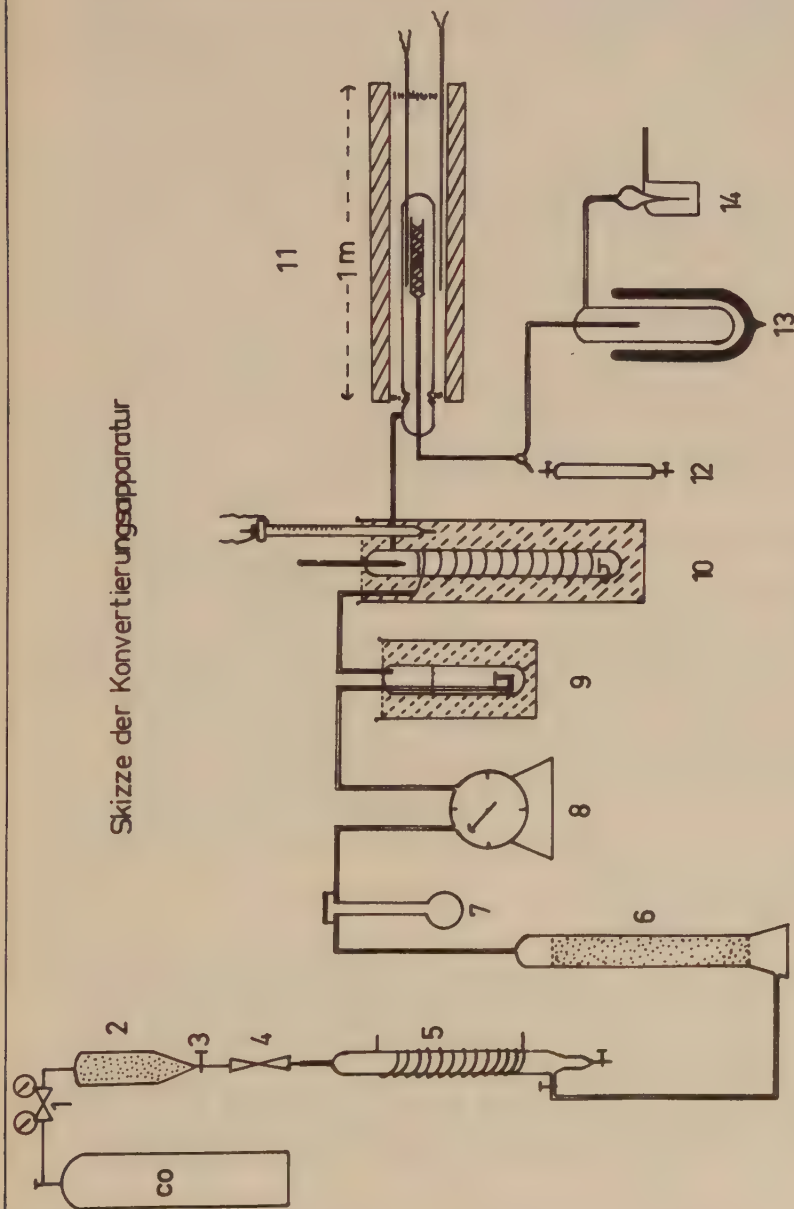


Abb. 8

wird der Gasstrom so geleitet, daß er in Umkehrung seiner ursprünglichen Strömungsrichtung in das etwa 20 cm³ Kontakt fassende Rohr eintritt und dieses durch eine angeschmolzene Kapillare K₁ verläßt, an deren Ende unmittelbar Gasproben gezogen werden können 12. Durch einen Dreiwegehahn zweigt der Strom der Reaktionsprodukte in einen Auffangkolben 13 für kondensierendes Wasser ab und wird über einen Blasen-zähler 14 nach außen geleitet. Hier wird kontrolliert, ob beim Probeziehen noch ein geringer Gasstrom nach außen gelangt, so daß die Möglichkeit, beim Ansaugen der Gasprobe die Strömungsgeschwindigkeit zu erhöhen, bzw. Unterdruck im Reaktionsraum zu erzeugen, ausgeschlossen ist. Ein nach außen offenes, nach innen zugeschmolzenes Röhrchen ist so in den Kolben eingesetzt, daß das Ende an die Seite des Kontaktes zu liegen kommt. Das hierin eingeführte Eisen-Konstantan-element erlaubt eine gute Kontrolle der Temperatur. Ein an der inneren Ofenwand anliegendes Platin/Platin-Rhodiumelement ist an einen Regler angeschlossen, der die Temperatur des Ofens mit einer Genauigkeit von $\pm 5^{\circ}\text{C}$ steuert. Das Eisen-Konstantanelement am Reaktor zeigte dagegen nur Temperaturschwankungen von $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Eine Skizze der Apparatur befindet sich auf Seite 39.

c) Analysenmethoden.

Die Gasprobe wurde mit einer Orsat-Apparatur, Modell Ruhr-chemie der Fa. Haage, Mülheim/Ruhr, analysiert. Es wurden bei jeder Messung zwei oder drei 200ml-Gaspipetten mit dem Endgas aus der Konvertierung gefüllt und daraus in Anbetracht der kleinen Konzentrationen an CO₂ und H₂ im Gasstrom vier

bzw. sechs Analysen angefertigt und die Ergebnisse gemittelt. Die Absorptionspipetten waren mit folgenden Lösungen beschickt: Zur Absorption von Kohlendioxid mit einer 60 prozentigen KOH-Lösung.

Zur Absorption von Kohlenoxid mit einer ammoniakalischen Lösung von Cu(I)-Cl und NH_4Cl . Zur Stabilisierung wurde ein Kupfernetz in die Flüssigkeit gelegt. Eine Restabsorption wird mit einer schwefelsauren β -Naphthollösung mit Cu(I)-oxid durchgeführt.

Der Wasserstoff wird wie üblich durch Oxidation mit Kupferoxid und anschließende Restgasbestimmung im Orsat ermittelt. Wegen der kleinen Prozentgehalte wurde über eine Reihe von Analysen gemittelt.

d) Voruntersuchungen.

Da in dem Reaktionskolben noch Platin- und Silberdrähte, von Leitfähigkeitsmessungen herrührend, eingeschmolzen waren, wurde die Apparatur ohne Katalysator bei verschiedenen Temperaturen bis maximal 500°C mit dem Kohlenoxid-Wasserdampfgemisch beschickt. Die Endgasanalysen ergaben, daß weder Kohlendioxid noch Wasserstoff entstanden waren.

Eine g l e i c h z e i t i g e Bestimmung von Leitfähigkeiten und katalytischer Aktivität, so zeigten Vorversuche, lieferten keine brauchbare Ergebnisse, denn die Messung des Widerstandes des schlecht leitenden Katalysatormaterials setzt eine hinreichend kompakte Probe, d.h. einen Preßling voraus; andererseits ist aber der Stofftransport im Innern des Quaders derart gering, daß bei den angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten praktisch nur die kleine äußere Oberfläche und oberflächennahe Partien sich an der Katalyse beteiligen.

Der Wert der Aussagen bei den katalytischen Untersuchungen sollte nicht dadurch herabgemindert werden, daß der sogenannte "Effekt der äußeren Diffusion" maßgeblich, d.h. geschwindigkeitsbestimmend die Konvertierung beeinflusst. Gemäß Betrachtungen über Diffusionsverhältnisse von D. Wheeler²⁴⁾ und vor allem P.B. Weisz²⁵⁾ können nach O. Stelling und O.v. Krusenstierna loc. cit. unliebsame Einflüsse dadurch vermieden werden, daß man die Versuche oberhalb einer hinreichend großen Strömungsgeschwindigkeit F_d ablaufen läßt, bei der ein Minimum der Dicke der laminaren Ruhezone erreicht ist. In diesem Gebiet ist der Konvertierungsgrad x (Mol konvertiertes CO / Mol CO im Aufgabegas) konstant, wenn unter sonst gleichen Bedingungen die Einwaage an Katalysator W und die Gesamtströmungsgeschwindigkeit F so gewählt werden, daß ihr Quotient W/F konstant ist. Untersuchungen am Katalysator 6 zeigten, daß bei doppelter Einwaage und doppelter Strömungsgeschwindigkeit der praktisch gleiche Konvertierungsgrad ($x_1 = 0,019$; $x_2 = 0,018$; Fehler: 0,001) erzielt wird. Die Untersuchungen wurden demzufolge in einem Gebiet oberhalb der Strömungsgeschwindigkeit F_d durchgeführt, in dem der Effekt der äußeren Diffusion vernachlässigt werden kann. Ein für den Umsatz ins Gewicht fallender Anteil der Diffusion ins Innere der Poren des Kontaktkorns ist insofern wenig wirksam, als die spezifische Oberfläche des Kontaktmaterials infolge der hohen Sintertemperaturen (1300° - 1400°C) nur kleine Werte (maximal $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$) annimmt. Dadurch kommt es nur zur Ausbildung von verhältnismäßig wenigen größeren Poren, deren Beitrag zur spezifischen Oberfläche relativ klein ist.

e) Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.

Um konstante Leistungen der Katalysatoren zu erhalten, wurde eine Katalyse- Betriebsdauer von 18 Stunden den Messungen vorangestellt, so daß Vorgänge, die an und in dem Katalysatorkorn die Aktivität beeinflussen, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr veränderten. Als solcher Vorgang ist beispielsweise die Abreaktion des oberflächlich sorbierten Sauerstoffs mit CO zu CO₂ anzusehen, der in Versuchen am hiesigen Institut¹⁰⁾ erfaßt werden konnte, indem die im Überschuß anfallenden Mengen CO₂ zu Beginn der Katalyse mit dem oxidimetrisch, mittels K₄ Fe(CN)₆ nach Kutzelnigg³¹⁾ bestimmten chemisorbierten Sauerstoff in Beziehung gebracht wurden. Vor jedem Versuch wurde die mit Katalysator beschickte Apparatur mit Kohlenoxid gut durchgespült, dann der Ofen auf 400°C aufgeheizt und gleichzeitig auf das CO-H₂O-Gemisch (Verhältnis 1:1) umgeschaltet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde auf 2 Liter pro Stunde geregelt. Nach 18 Stunden wurden die ersten Gasproben gezogen, und bei 4 bis 6 verschiedenen Temperaturen im Bereich von 330° bis 500°C der Konvertierungsgrad x ermittelt. Durch Einsetzen der Werte in Gleichung (9), s.S. 33, läßt sich die zur Temperatur T gehörige Geschwindigkeitskonstante k ausrechnen. Die in den zugehörigen Tabellen 5 angegebenen Werte des Konvertierungsgrades x und der Zusammensetzung der Endgasproben sind Durchschnittswerte aus vier Messungen. Da die Bestimmung des H₂-Gehaltes im Endgas bei kleinsten Umsätzen nicht mehr mit der gewünschten Genauigkeit durchzuführen war, und Analysen bei wenig größeren Ausbeuten zeigten, daß H₂ in gleicher Menge wie das gasanalytisch leichter erfaßbare CO₂ anfiel, wurde auf die Messung der Werte unterhalb 1% H₂ verzichtet.

Tabelle 5

Kontakt 1: 100% Fe_3O_4

Zusammens.d.Gasprobe						
$T^\circ\text{C}$	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	$1000/T^\circ\text{K}$
450°	2,1	95,8	2,3	2,16	$2,88 \cdot 10^{-5}$	1,383
429°	1,3	97,3	1,4	1,32	$1,33 \cdot 10^{-5}$	1,425
409°	0,8	98,4		0,83	$6,40 \cdot 10^{-6}$	1,467
393°	0,6	98,8		0,58	$3,55 \cdot 10^{-6}$	1,503
372°	0,4	99,3		0,38	$1,80 \cdot 10^{-6}$	1,550
353°	0,3	99,4		0,30	$1,27 \cdot 10^{-6}$	1,599

Kontakt 2: 87,5% Fe_3O_4 12,5% MgCr_2O_4

Zusammens.d.Gasprobe						
$T^\circ\text{C}$	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	$1000/T^\circ\text{K}$
366°	2,8	94,4	2,9	2,92	$4,78 \cdot 10^{-5}$	1,564
347°	1,6	96,8	1,7	1,64	$1,89 \cdot 10^{-5}$	1,613
327°	0,8	98,5		0,78	$5,71 \cdot 10^{-6}$	1,668
305°	0,4	99,2		0,41	$2,04 \cdot 10^{-6}$	1,731

Kontakt 3: 75% Fe_3O_4 25% MgCr_2O_4

Zusammens.d.Gasprobe						
$T^\circ\text{C}$	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	$1000/T^\circ\text{K}$
401°	4,3	91,4	4,5	4,49	$9,60 \cdot 10^{-5}$	1,483
382°	2,5	95,0	2,4	2,60	$3,96 \cdot 10^{-5}$	1,528
360°	1,4	97,3		1,39	$1,44 \cdot 10^{-5}$	1,580
343°	0,8	98,4		0,79	$5,97 \cdot 10^{-6}$	1,624

Geschwindigkeitskonstante k nach 18 Stunden Katalyse.

Strömungsgeschwindigkeit des Aufgabegases: 2 Liter pro Stunde

Zusammensetzung des Aufgabegases: $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

Kontaktmenge: 3,00 g

Fortsetzung Tabelle 5

Kontakt 4: 62,5% Fe_3O_4 37,5% MgCr_2O_4

Zusammens.d.Gasprobe						
$T^{\circ}\text{C}$	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
475°	1,5	97,1	1,7	1,50	$1,63 \cdot 10^{-5}$	1,338
457°	0,9	98,1	1,0	0,92	$7,45 \cdot 10^{-6}$	1,370
438°	0,6	98,7		0,62	$3,95 \cdot 10^{-6}$	1,408
421°	0,3	99,3		0,31	$1,30 \cdot 10^{-6}$	1,440

Kontakt 5: 50% Fe_3O_4 50% MgCr_2O_4

Zusammens.d.Gasprobe						
$T^{\circ}\text{C}$	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
477°	1,2	97,4	1,3	1,26	$1,23 \cdot 10^{-5}$	1,334
457°	0,8	98,2		0,84	$6,40 \cdot 10^{-6}$	1,370
440°	0,6	98,9		0,62	$3,95 \cdot 10^{-6}$	1,403

Kontakt 6: 37,5% Fe_3O_4 62,5% MgCr_2O_4

Zusammens.d.Gasprobe						
$T^{\circ}\text{C}$	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
443°	4,4	91,1	4,2	4,64	$1,01 \cdot 10^{-4}$	1,398
427°	2,8	94,4	2,8	2,90	$4,73 \cdot 10^{-5}$	1,429
408°	1,7	96,6	1,8	1,73	$2,05 \cdot 10^{-5}$	1,470
384°	1,1	97,8	1,0	1,10	$9,92 \cdot 10^{-6}$	1,523
368°	0,7	98,7		0,68	$4,58 \cdot 10^{-6}$	1,562
348°	0,4	99,2		0,43	$2,20 \cdot 10^{-6}$	1,612

Geschwindigkeitskonstante k nach 18 Stunden Katalyse.

Strömungsgeschwindigkeit des Aufgabegases: 2 Liter pro Stunde

Zusammensetzung des Aufgabegases: $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

Kontaktmenge: 3,00 g

Fortsetzung Tabelle 5

Kontakt 7: 25% Fe_3O_4 75% MgCr_2O_4

Zusammens.d.Gasprobe						
T°C	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	1000/T°K
485°	0,9	98,2	0,8	0,91	$7,31 \cdot 10^{-6}$	1,321
469°	0,7	98,5		0,68	$4,58 \cdot 10^{-6}$	1,348
450°	0,5	98,7		0,56	$3,36 \cdot 10^{-6}$	1,384
430°	0,4	99,3		0,36	$1,56 \cdot 10^{-6}$	1,423

Kontakt 8: 12,5% Fe_3O_4 87,5% MgCr_2O_4

Konstante Ausbeuten stellten sich erst nach 48 Stunden ein.

Zusammens.d.Gasprobe						
T°C	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	1000/T°K
447°	1,9	96,3	2,0	1,89	$2,37 \cdot 10^{-5}$	1,389
432°	1,4	97,0	1,2	1,42	$1,50 \cdot 10^{-5}$	1,419
419°	1,1	97,9	1,1	1,08	$9,63 \cdot 10^{-6}$	1,446
391°	0,7	98,5		0,66	$4,37 \cdot 10^{-6}$	1,507

Kontakt 9: 100% MgCr_2O_4

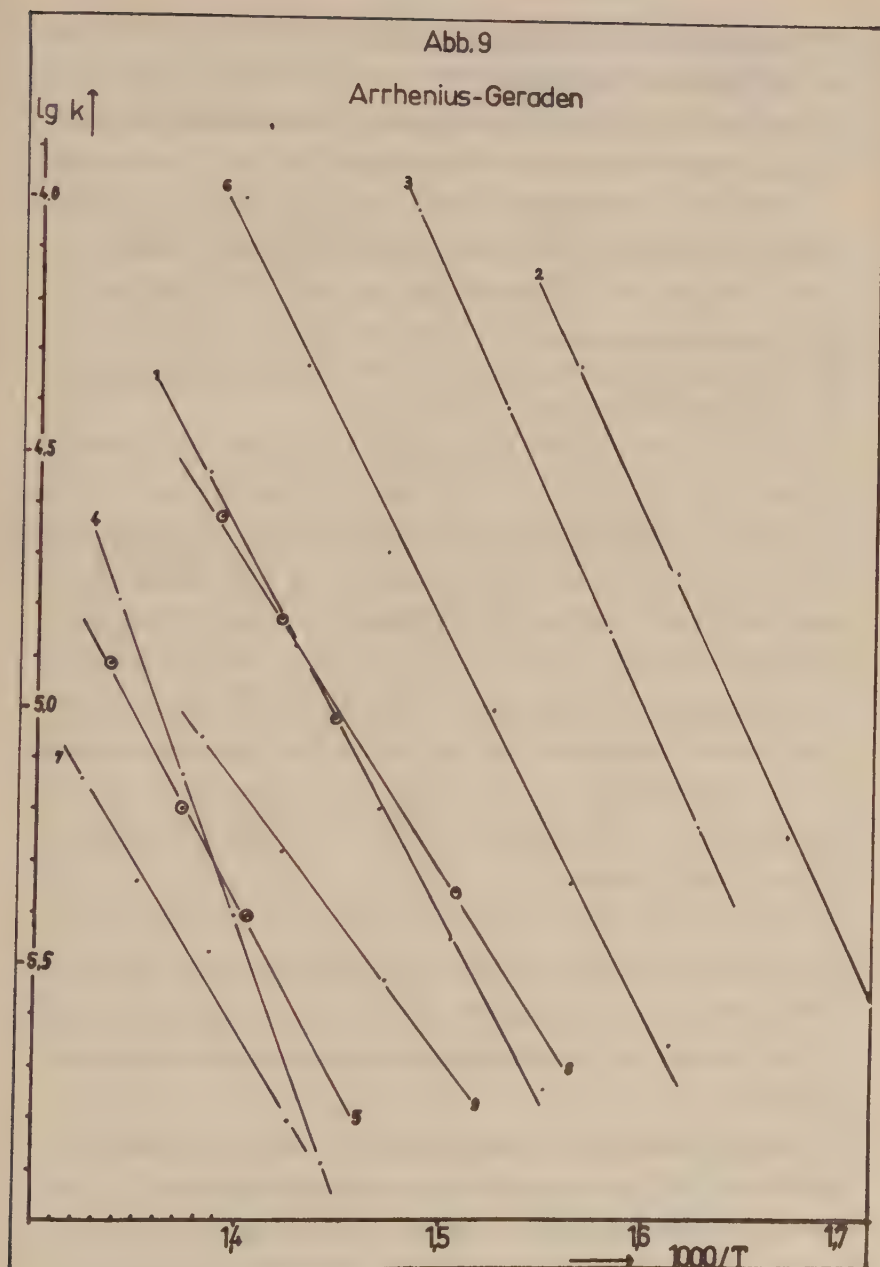
Zusammens.d.Gasprobe						
T°C	% CO_2	% CO	% H_2	x 100	k	1000/T°K
452°	1,0	98,2	1,1	1,02	$8,79 \cdot 10^{-6}$	1,380
432°	0,8	98,5	1,0	0,74	$5,25 \cdot 10^{-6}$	1,419
407°	0,5	98,9		0,52	$2,98 \cdot 10^{-6}$	1,471

Geschwindigkeitskonstanten k nach 18 Stunden Katalyse, bei Kontakt 8 nach 48 Stunden.

Strömungsgeschwindigkeit des Aufgabegases: 2 Liter pro Stunde

Zusammensetzung des Aufgabegases: CO : H_2O = 1 : 1

Kontaktmenge: 3,00 g



4) Anwendung der Arrheniusgleichung.

a) Die Aktivierungsenergie.

Die Arrheniusgleichung liefert gemäß der Gleichung (10) die Aktivierungsenergie ΔE einer Reaktion.

$$(10) \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad \text{bzw.} \quad \Delta E = \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

k_0 = Häufigkeitsfaktor

R = allgemeine Gaskonstante = 1,986 (cal/Grad Mol)

ΔE = Aktivierungsenergie (cal/Mol)

Der Energiebetrag ΔE soll in dieser Arbeit, da eine heterogene Katalyse vorliegt, mit "Bruttoaktivierungsenergie" bezeichnet werden, denn die wahre Aktivierungsenergie wird bei solchen katalytischen Systemen durch Adsorptions- und Desorptionswärmen verfälscht. Bei den Untersuchungen von O. Stelling und O.v. Krusenstierna (s.S.34) ist aus dem Verlauf der Kurven der Anfangsgeschwindigkeiten zu entnehmen, daß ein wesentlicher Adsorptionsprozeß, es ist die Reaktion des Wasserdampfes mit der Oberfläche, und ein Desorptionsvorgang, wenn das Kohlendioxid in die Gasphase übertritt, die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Es erschien gerechtfertigt, einen Vergleich der verschiedenen Bruttoaktivierungsenergien der Kontakte durchzuführen, da auf Grund der Gültigkeit der Cremer-Regel in der Katalysatorreihe der gleiche Reaktionsmechanismus angenommen werden darf (vergl. S.52).

b) Aktivierungsenergie und Zusammensetzung der Kontakte.

Nicht nur die n-Leiter der untersuchten Mischkristalle, sondern auch der p-Leiter der Reihe, das Magnesiumchromit,

katalysieren, wie bereits früher gefunden wurde¹⁰⁾, die Konvertierung. Die Messungen ergeben für diesen Kontakt eine recht kleine Bruttoaktivierungsenergie, die noch um etwa 4 kcal/Mol unter der des Magnetits liegt. Die Mischkristalle zeigen stets gegenüber den reinen Komponenten eine höhere Aktivierungsenergie, sowohl beim Einbau von Magnesiumchromit in das Magnetitgitter als auch umgekehrt. Bei dem Katalysator mit 50% Fe_3O_4 und 50% MgCr_2O_4 erreicht der Betrag von ΔE ein Maximum.

Tabelle 6

Nr.	MgCr_2O_4 -Gehalt des Fe_3O_4	$\Delta E(\text{kcal/Mol})$	$E(\text{kcal/Mol})$
1	0,0%	29,4	0,6
2	12,5%	37,4	2,7
3	25,0%	38,9	2,9
4	37,5%	40,8	3,5
5	50,0%	41,6	5,3
6	62,5%	32,7	7,1
7	75,0%	28,8	7,6
8	87,5%	27,8	9,2
9	100,0%	23,8	21,4

Während bei den Leitfähigkeitsmessungen die Aktivierungsenergie der Stromleitung von reinem Magnetit bis zu Proben mit annähernd 50% Magnesiumchromitzusatz langsam ansteigt und dann nach einem merkbar steileren Verlauf relativ große Werte annimmt, liegen die Verhältnisse bei der Bruttoaktivierungsenergie grundsätzlich anders. Es ändert sich zwar auch der Verlauf der Kurve bei 50% Magnesiumchromitgehalt, doch

während sie von reinem Magnetit bis zu dieser Probe ansteigt, fällt sie dann ziemlich schnell zum reinen Magnesiumchromit hin ab. Auffallend ist eine besonders starke Erhöhung bei den beiden Arten von Aktivierungsenergien, sowohl von E als auch von ΔE , wenn reinem Magnetit geringe Mengen Magnesiumchromit zugesetzt werden.

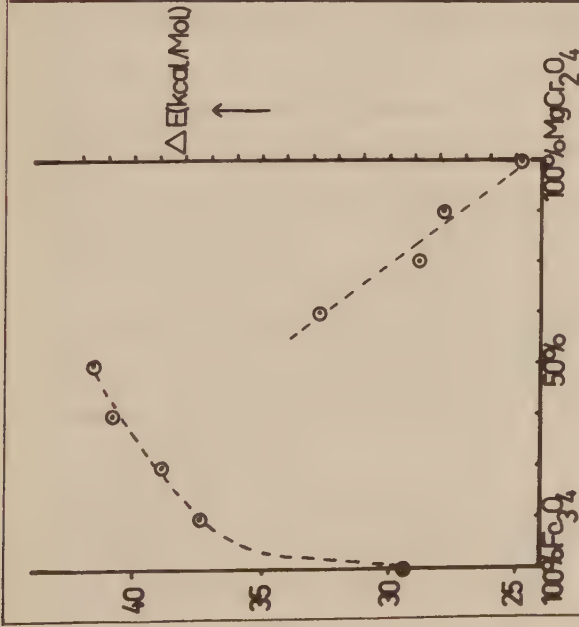
c) Häufigkeitsfaktor und Zusammensetzung der Kontakte.

Der Häufigkeitsfaktor, der unter anderem ein statistisches Glied und einen sterischen Faktor beinhaltet, der die Zahl der energetisch möglichen auf die Zahl der tatsächlich ablaufenden Reaktionen reduziert, läßt sich aus der Arrheniusgleichung ebenfalls berechnen. Da die Größe der spezifischen Oberfläche von wesentlichem Einfluß ist, wird auf die Flächeneinheit bezogen (k_0/σ). Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 7 und Abb. 7 hervor.

Tabelle 7

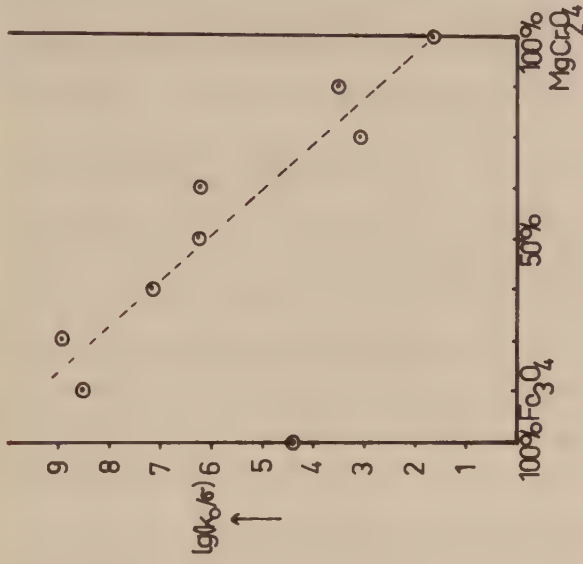
Nr.	k_0	$\lg k_0$	(m^2/g)	$\lg k_0/\sigma$
1	$1,6 \cdot 10^4$	4,22	0,60	4,43
2	$3,1 \cdot 10^8$	8,49	0,88	8,54
3	$3,8 \cdot 10^8$	8,58	0,43	8,95
4	$1,4 \cdot 10^7$	7,14	0,94	7,18
5	$2,3 \cdot 10^6$	6,36	1,24	6,28
6	$7,1 \cdot 10^5$	5,85	0,38	6,28
7	$1,5 \cdot 10^3$	3,18	1,19	3,11
8	$6,5 \cdot 10^3$	3,81	1,79	3,56
9	$4,8 \cdot 10$	1,68	1,01	1,68

Die Häufigkeitsfaktoren in der Mischkristallreihe und die spezifischen Oberflächen der Kontakte.



Bruttoaktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Abb. 10



$\lg$ des auf die Flächeneinheit bezogenen Häufigkeitsfaktors gegen die Zusammensetzung.

Abb. 11

Durch Zugabe von 12,5% Magnesiumchromit zu Magnetit wird der Häufigkeitsfaktor um einige Zehnerpotenzen erhöht und fällt dann bei weiterem Zusatz mit Unregelmäßigkeiten bis zum Magnesiumchromit mehr und mehr ab. Die Abbildung 11. zeigt die Werte $\lg k_{0/6}$, die bereits durch Division durch die spezifische Oberfläche auf einheitliche Verhältnisse reduziert sind. Während die Mischkristallbildung die Aktivierungsenergie erhöht, wird die Leistungsfähigkeit der Kontakte durch eine erhebliche Steigerung des Häufigkeitsfaktors angehoben, der sein Maximum bei 25% Magnesiumchromitzusatz hat. So ist im Gebiet zwischen 15% und 30% MgCr_2O_4 -Gehalt der beste Katalysator zu erwarten.

5) Der Kompensationseffekt (Cremer-Regel).

In diesem Zusammenhang soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Untersuchungen von O. Stelling und O.v. Kruksenstierna, sowie die von H. Bohlbro an reinem Eisenoxid durchgeführt wurden. -- Von der Art der Substanzen her bestand die Möglichkeit, daß die beiden reinen Verbindungen Fe_3O_4 und MgCr_2O_4 den Reaktionsmechanismus verschieden beeinflussen, weil wir es einerseits mit Halbleitern zu tun haben, die nach Art der n-Leiter den Strom transportieren, andererseits ein p-Leiter in Gestalt des reinen MgCr_2O_4 vorliegt. Hinzu kommt, daß die beiden Grundkomponenten zwar Spinelle, aber strukturell (invers und normal) verschieden sind.

Nach einer Interpretation des Kompensationseffektes von E. Cremer²⁶⁾ verläuft eine Reaktion, sofern dieser Effekt vorliegt, auch bei einer Reihe verschiedener Kontakte über

die gleichen Reaktionsschritte. Bedingung für die Gültigkeit der Cremer-Regel ist, daß die Aktivierungsenergie und der auf die Einheit der Oberfläche reduzierter Häufigkeitsfaktor der folgenden Gleichung genügen:

$$(11) \quad \ln k_0/\sigma = \frac{\Delta E}{a} + \text{const.} \quad a = \text{Konstante}$$

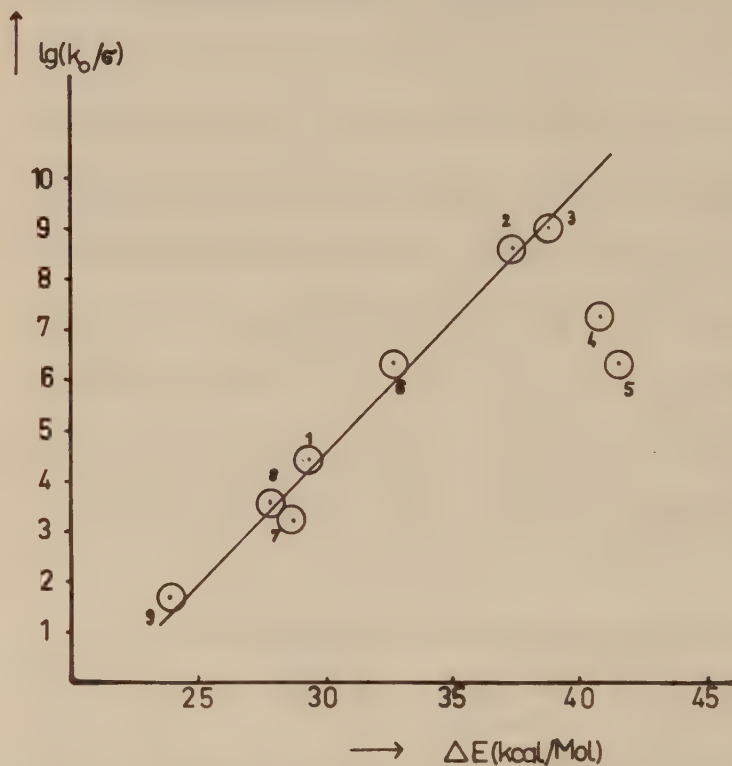
In einer graphischen Darstellung $\lg k_0/\sigma$ gegen die Aktivierungsenergie ΔE müssen alle Punkte auf einer Geraden liegen. (s. Tabellen 6 und 7, s. Abb. 12)

Die Punkte der Katalysatoren 4 und 5 genügen nicht den Bedingungen. Es sind die Mischkristalle, deren elektrische Eigenschaften sich wesentlich ändern; der Fe^{2+} - Fe^{3+} -Leitungsmechanismus kommt gerade zum Erliegen, so daß diese besonderen Verhältnisse möglicherweise einen Einfluß auf die Größe der Aktivierungsenergie oder des Häufigkeitsfaktors haben.

Diskussion der Ergebnisse aus der Konvertierung.

Die aus der Geschwindigkeitsgleichung von H. Bohlbro errechneten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich in der Arrheniusgleichung verwenden und liefern eine Bruttoaktivierungsenergie ΔE und einen Häufigkeitsfaktor k_0 . Ein Vergleich mit den Aktivierungsenergien der Stromleitung, die im Hochvakuum unter weitgehender Ausschaltung einer Chemisorption bestimmt wurden, zeigt folgende Ergebnisse: Beide Energiebeträge steigen von reinem Magnetit bis zu einem Magnesiumchromitzusatz von maximal 50% symbat an. Sie ändern sich aber gegenläufig bei höheren Zusätzen. Die Aktivierungsenergie der Stromleitung steigt weiter an; die Bruttoaktivierungsenergie der Koh-

Abb.12



$\lg$ des auf die Flächeneinheit bezogenen Häufigkeitsfaktors gegen die Bruttoaktivierungsenergie der Konvertierungsreaktion.

lenoxidkonvertierung sinkt ab bis zu dem kleinsten Wert bei reinem Magnesiumchromit. Damit kann ein Vergleich der beiden Energiebeträge nicht mehr durchgeführt werden.

Für diese Zusammenhänge von Interesse sind neuere Arbeiten über die Stromleitung in Halbleitern von R.R. Heikes und W.D. Johnston²⁷⁾, sowie von S. van Houten²⁸⁾ und von G.H. Jonker²⁹⁾. Nach diesen Autoren kann der Transport von Ladungen durch zwei Vorgänge beeinflusst werden.

1. Die Loslöseenergie des Elektrons vom Metallion ist relativ groß und die Beweglichkeit der Ladungsträger klein. In diesem Falle wird das Bändermodell zur Interpretation herangezogen. (vergl. S.25)

2. Im Falle verschwindend kleiner Loslöseenergien, wie sie bei Ferriten häufig zu finden sind, wird der Ladungstransport maßgeblich durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ladungsträger bestimmt. Heikes und Johnston arbeiten mit Li-dotierten Oxiden zweiwertiger Metalle und deuten die bei dem thermisch aktivierten Diffusionsprozeß auftretende Aktivierungsenergie als den Betrag, der aufgewandt werden muß, wenn Elektronendefektstellen im eigenen Polarisationsfeld Elektronen einfangen und sich durch diesen Vorgang weiterbewegen. J.A. Jonker untersuchte Ferrite (CoFe_2O_4 mit Fe_3O_4), die im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Interesse sind. Hier soll der Stromtransport davon abhängig sein, ob durch Gitterschwingungen Ionen auf Oktaederplätzen in solche Nähe kommen, daß der Sprung des Elektrons, z.B. von einem Fe^{2+} - auf ein Fe^{3+} -Ion, der praktisch ohne Energieaufwand stattfindet, zustande kommt.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die in dieser Arbeit

gemessenen Aktivierungsenergien der Stromleitung nicht ohne weiteres mit dem Bändermodell beschrieben werden können. In diesem Falle ist ein Zusammenhang mit der Bruttoaktivierungsenergie der Konvertierungsreaktion innerhalb der Mischkristallreihe nicht zu erwarten.

Unabhängig davon geht aus der Gültigkeit des Kompensationseffektes in der Katalysatorreihe hervor, daß der gleiche Reaktionsmechanismus, wie er von H. Bohlbro und andererseits von O. Stelling und O.v. Krusenstierna an Eisenoxidkatalysatoren ermittelt wurde, auch bei Kontakten gefunden wird, die außer Magnetit noch MgCr_2O_4 -Zusätze haben oder aus reinem Magnesiumchromit bestehen.

v) Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen von Verwey und Mitarbeitern an der Mischkristallreihe Fe_3O_4 - MgCr_2O_4 konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß an Preßlingen, die unter einem Druck von 15 Tonnen/cm² hergestellt sind, durch Leitfähigkeitsmessungen im Hochvakuum bei 350°C dieselben Aktivierungsenergien der Stromleitung vorliegen, wie sie von dem genannten Autor bei 1000°C an festgesinterten Preßlingen ermittelt wurden. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Proben verschiedener Zusammensetzung fallen nahezu exponentiell vom Magnetit zum Magnesiumchromit hin ab.

Leitfähigkeitsmessungen in Sauerstoffatmosphäre zeigen gegenüber den im Hochvakuum gemessenen Werten bei all den Preßlingen, die Fe_3O_4 enthalten, einen starken Abfall der spezifischen Leitfähigkeiten. Reines Magnesiumchromit dagegen verhält sich wie p-Leiter; durch Sauerstoffchemisorption wird die Leitfähigkeit erhöht.

Bei Proben mit 25% und mehr Magnesiumchromitgehalt zeigte sich beim Vergleich der Änderung der Aktivierungsenergie (beim Übergang Hochvakuum zu einer Atmosphäre von 150 Torr Sauerstoff) mit der spezifischen Oberfläche ein gewisser symbater Verlauf, der durch eine Beziehung zwischen dem Ausmaß der Sauerstoffchemisorption und der spezifischen Oberfläche gedeutet wird.

Katalytische Untersuchungen der gleichen Substanzen bei der Kohlenoxiddkonvertierung haben ergeben, daß die Reaktionsaktivitäten der Kontakte in keinem Zusammenhang mit der Zusammensetzung oder mit den elektrischen Eigenschaften stehen.

Aus Messungen der Konvertierung bei verschiedenen Temperaturen wurde die Bruttoaktivierungsenergie ermittelt. Ihr Wert wächst an, geht man von den reinen Substanzen Magnetit und Magnesiumchromit zu Zusätzen bis 50%. Die Ergebnisse lassen keinen Vergleich mit der Aktivierungsenergie der Stromleitung zu; in diesem Zusammenhang wird der Vorgang des Stromtransportes in der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ nach neueren Vorstellungen von G.H. Jonker²⁹⁾, R.R. Heikes und W.D. Johnston²⁷⁾ sowie S. van Houten²⁸⁾ diskutiert, wobei der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nicht im Bändermodell, sondern als eine zur Aktivierung der Beweglichkeit der Ladungsträger aufzubringende Energie betrachtet wird. Der Häufigkeitsfaktor zeigt einen steilen Anstieg vom reinen Magnetit zum ersten, dem magnesiumchromitärmsten Mischkristall und fällt dann zum Magnesiumchromit hin stark ab. Der von E. Cremer²⁶⁾ beschriebene Kompensationseffekt wurde auch bei den hier verwendeten Kontakten - Probe 4 und 5 ausgenommen - beobachtet. In der Reihe der Katalysatoren ist demzufolge, von den beiden deutlichen Abweichungen abgesehen, durchweg der gleiche Konvertierungsmechanismus anzunehmen.

Literaturverzeichnis.

- 1) O. Hahn, Z. phys. Chem. 44 (1903) 513
- 2) B. Neumann und G. Köhler, Z. Elektrochem. ang. phys. Chem. 34 (1928) 218
- 3) E. Maurer und W. Bischof, Z. anorg. Chem. 178 (1929) 371
- 4) G. Mayer und F.E.C. Scheffer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57 (1938) 604
- 4a) H. Kölbel und F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle 2 (1949) 52
H. Kölbel und F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle 3 (1950) 529
- 5) N.V. Kul'kova und M.J. Temkin, Zhur. Fiz. Khim. 23 (1949) 695
- 6) H. Ochida, M. Kurita and K. Ogawa, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo 46 (1952) 403
- 7) R. Yoshimura, J. Soc. Chem. Ind. Japan 34 (1931) 193B, 271B
- 8) G. Rienäcker und H. Heinze, J. Prakt. Chem. 6 (1958) 315
- 9) P. Royen und F. Ehrhard, Angew. Chem. 61 (1949) 489
P. Royen und F. Ehrhard, Erdöl u. Kohle 3 (1950) 10
P. Royen und F. Ehrhard, Erdöl u. Kohle 6 (1953) 195
P. Royen und F. Ehrhard, Erdöl u. Kohle 9 (1956) 19
- 10) Unveröffentlichte Versuche aus dem Institut f. anorg. Chemie Frankfurt am Main
- 11) Diplomarbeit D. Klohoker, Frankfurt am Main 1961
- 12) E.F. Armstrong and F.C. Hilditsch, Proc. Roy. Soc. (London) 97A (1920) 259
- 13) T.F.W. Barth und E. Posnjak, Z. Kristallogr. 82 (1932) 325
- 14) W. Rüdorf und B. Reuter, Z. anorg. Chem. 253 (1947) 194

- 15) E.J.W. Verwey und F. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas
55 (1936) 439
- 16) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman and F.C. Romeijn, J. chem.
Phys. 15 (1947) 181
- 17) C. Wagner, Z. phys. Chem. (B)22 (1933) 181
(B)32 (1936) 439
- 18) D.J.M. Bevan, J.P. Shelton and J.S. Anderson, J. Chem.
Soc. (London) (1948)p 1729
- 19) V.A. Johnson, Phys. Rev. 77 (1950) 760
- 20) B. Goodman, NDRC Div. 14 Report, University of Pennsylvania
(April 25, 1945)
- 21) K. Atwood, M.R. Arnold and E.G. Appel, Ind. Eng. Chem.
43 (1950) 1600
S. Kodama, K. Fukui, T. Tame and M. Kinoshita, Catalyst
(Japan) 8 (1952) 50
S. Kodama und Mitarb., Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955) 318
V.J. Atroshchenko und B. Bibr, Zhur. Priklad. Khim.
32 (1959) 997; Chem. Abstr. 53 (1959) 15735
J.P. Kirillov, Chem. Abstr. 53 (1959) 11969
A.T. Lebedev and B.J. Popov, Chem. Abstr. 54 (1960) 8251
- 22) O. Stelling and O. v. Krusenstierna, Acta Chem. Scand.
12 (1958) 1095
- 23) H. Bohlbro, Acta Chem. Scand. 15 (1961) 502
- 24) D. Wheeler, Adv. in Cat. 3 (1951) 250
- 25) P.B. Weisz, Z. phys. Chem. 11 (Neue Folge) (1957) 1
- 26) E. Cremer, Adv. in Cat. 7 (1955) 75
- 27) R.R. Heikes and W.D. Johnston, J. Chem. Phys.
26 (1957) 582

- 28) S. van Houten, Phys. Chem. Solids 17 (1960) 7
- 29) G.H. Jonker, J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press
2 (1959) 165
- 30) S. Hilpert und J. Beyer, Berichte 44 (1911) 1612
- 31) A. Kutzelnigg, Berichte 63 (1930) 1753

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Paul R o y e n,
möchte ich danken für die wertvollen Anregungen
zu dieser Arbeit, die verständnisvolle Förderung
und die mir freundlich gewährte Unterstützung.

Die Arbeit erfuhr wesentliche Förderung durch an-
regende und kritische Diskussion mit

Herrn Dr. A. Doiwa,
für die ich herzlich danke.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft und dem
Fonds der Chemie (Verband der chemischen Indu-
strie e.V.) danke ich für die Mittel und Geräte
zur Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 20.5.1934 wurde ich, Dieter Gerd Klohoker, als Sohn von Jakob Leonhard Klohoker, Rektor an der Volksschule zu Herbstein im Vogelsberg, und seiner Ehefrau Maria Elisabeth, geb. Haus, in Fulda geboren. In Eppertshausen bei Dieburg besuchte ich die Volksschule von 1940 bis 1944 und trat dann in das Realgymnasium in Dieburg ein. 1950 wechselte ich über in das Leibniz-Realgymnasium in Offenbach am Main, wo mir Ostern 1954 die Reife für das Hochschulstudium zuerkannt wurde.

Im Herbst des gleichen Jahres immatrikulierte ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, legte im Januar 1958 das Diplom-Chemiker-Vorexamen ab und bestand im Mai 1960 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Unter der Leitung von Professor Dr. P. Royen fertigte ich im Institut für anorganische Chemie in der Zeit vom Juni 1960 bis Juni 1961 die Diplomarbeit an.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Sommersemester 1961 unter der gleichen Leitung.

